
1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE


Digitized by Google

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser

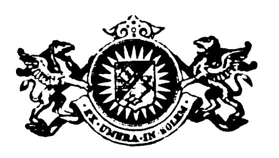
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum

o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XX



Leipzig, 1921

Verlag von Johann Ambrosius Barth

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

XX. Band. Heft 1 u. 2.

ZEITSCHRIFT
für
wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1920
Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 40.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.

Ausgegeben im August 1920.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Ludwigstraße 19.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Inhalt des XX. Bandes.

(August 1920 bis Mai 1921.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen.

Namen- und Sachregister.

(Über Bücherbesprechungen sehe man den vorstehenden Abschnitt.)

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XX. Band. 1920. Heft 1 u. 2.

Das ultraviolette Absorptionsspektrum des dampfförmigen Benzols.

Von

Karl Schulz.

Mit 1 Figur.

Einleitung.

Die mannigfachen Beobachtungen und Messungen an Linienspektren haben eine anschauliche Vorstellung über den Ursprung der Lichtemission gewinnen lassen. Die Frage nach dem Wesen der Absorption des Lichtes hat dagegen noch keine so befriedigende Lösung finden können, trotzdem man auch Absorptionsspektra schon seit langen Jahren kennt und untersucht. Man hat sich jedoch lange damit begnügen müssen, die Absorptionsspektren der Stoffe zu registrieren. Erst in neuerer Zeit, besonders seitdem es gelungen ist, auch die Erscheinungen im ultravioletten und ultraroten Gebiete der Beobachtung zugänglich zu machen, hat man eine Brücke gefunden zwischen dem in der Absorption zum Ausdruck kommenden optischen Verhalten der Moleküle und ihren chemischen Eigenschaften. — Eine Reihe von Anschauungen und Theorien sind entwickelt worden, um auf diesem Gebiete Klarheit zu schaffen. Die heute vorherrschende Annahme über das Wesen der Absorption geht wohl dahin, daß die im weißen Licht in allen Wellenlängen schwingenden Ätherteilchen durch Resonanz in den absorbierenden Stoffen gewisse Atome oder Atomgruppen zum Mitschwingen anregen. Die Abgabe der hierzu erforderlichen Energie an das Ponderabile verursacht eine Lücke in der Kontinuität des Spektrums. Diese Lücken sind bei den verschiedenen Stoffen verschieden. Bei festen und flüssigen Substanzen werden meistens breite Bänder, Streifen oder sonst größere Partien absorbiert. Bei Gasen ist die Absorption in der Regel mehr selektiv: Einzelne Linien oder Banden, scharf begrenzt oder abschattiert, sind aus dem Spektrum herausgehoben.

Um Kenntnis von dem Wesen dieser Erscheinung zu bekommen, wählt man Absorptionsspektrogramme von solchen organischen Verbindungen zur Untersuchung aus, die einerseits ein einigermaßen scharf gezeichnetes und gut übersehbares Bild selektiver Absorption darbieten und auf der anderen Seite bei stufenweiser Veränderung des Moleküls einen Einblick in den Zusammenhang zwischen seiner Konstitution und Absorption gewähren. Als äußerst geeignet zu solchen Untersuchungen erweist sich Benzol. Dieser Stoff besteht nach heutigen Anschauungen aus 6 ringförmig verketteten Kohlenstoffatomen, deren jedes einzelne mit einem Wasserstoffatom verbunden ist. In den verschiedenen Derivaten des Benzols haben wir Stoffe, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch gleichwertige Elemente wie Chlor, Brom, Jod, oder Atomgruppen wie NH_2, CH_3 oder andere ersetzt sind. In dieser Möglichkeit gradueller Weiterbelastung des Moleküls ist insofern ein großer Vorteil zu erblicken, als dadurch eine fast kontinuierliche Beobachtung der durch sie verursachten Änderungen des Spektrums ermöglicht wird. Zudem ist der Benzolkern — die 6 ringförmig gebundenen Kohlenstoffatome — so konstant, daß er als solcher erhalten bleibt. Dieses läßt nach den eben dargelegten Anschauungen das bleibende Auftauchen gewisser Eigentümlichkeiten im Spektrum erwarten. Außerdem kann man die äußeren physikalischen Bedingungen, wie Temperatur, Druck und Dicke der Absorptionsschicht, leicht variieren, andererseits das Benzol in dampfförmigem, flüssigem und gelöstem Zustande ohne Schwierigkeiten bei der Herstellung von Spektrogrammen benutzen. Dadurch zeigt dieser Stoff recht vielseitige Untersuchungsmöglichkeiten.

Seit einer Reihe von Jahren sind Arbeiten mit den geschilderten Zielen ausgeführt worden. Insonderheit hat das Physikalische Institut der Universität Bonn ein reichhaltiges Material gesammelt. — Alle diese Untersuchungen sind jedoch mit einer Ausnahme an Spektralapparaten mit kleiner Dispersion vorgenommen. Ob bei größerer Dispersion das Aussehen des Spektrums das gleiche sein würde, ob insonderheit die einzelnen Banden mit ihren „Abschattierungen“ sich als solche halten oder vielleicht in Einzellinien aufgelöst würden, ob weiter die aufgestellten Gesetzmäßigkeiten auch dann noch gültig sein würden — diese Fragen konnten durch die bisherigen Untersuchungen nicht gelöst werden.

Witte (1) glaubt durch seine Versuche „günstige Bedingungen für eine exakte Untersuchung bei größter Dispersion im einzelnen

aufgesucht und angegeben zu haben" und „das Lohnende und den Weg zu einer abschließenden Untersuchung (am Gitter größter Dispersion) zu zeigen".

Auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser habe ich im Anschluß an die Arbeit von Witte die vorliegende Untersuchung in Angriff genommen, die leider durch den Krieg eine langjährige Unterbrechung erfahren mußte. Meine Absicht war, nach den von Witte gemachten Angaben und unter den von ihm als „günstig" bezeichneten Bedingungen ein Spektrum des dampfförmigen Benzols bei größter Dispersion zu erzeugen. An diesem sollten Untersuchungen zur Lösung obiger Fragen angestellt werden. Eingehende Messungen, die ja vermutlich bei solcher Dispersion bedeutend genauer sein würden als die bisherigen, sollten dann ein zuverlässiges Material bringen.

Besprechung früherer Arbeiten.

Über Forschungen am Benzolspektrum im Ultravioletten liegt eine Reihe von Veröffentlichungen vor. Eine zusammengefaßte Übersicht über die bis 1905 abgeschlossenen Arbeiten findet sich in Kaysers Handbuch der Spektroskopie (2). Von diesen seien nur die Arbeiten von Pauer und Friedrichs besprochen.

Pauer untersucht 1897 die „Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten" (3). Er stellt seine Aufnahmen an einem Spektroskop her. Als Lichtquelle dient ihm ein elektrischer Funke zwischen Kadmiumelektroden. In den Spektren des Benzoldampfes, des flüssigen Benzols sowie der Benzollösung in Alkohol glaubt er im wesentlichen Übereinstimmung in bezug auf die Anordnung und Ausdehnung der Absorptionsbanden gefunden zu haben. „Es zeigen sich vier schärfere und eine schwache Banden- bzw. Liniengruppe in allen drei Aggregatzuständen". Nur im Spektrum des Dampfes erscheinen ihm diese Gruppen in „Einzellinien" aufgelöst. Er versucht eine Gesetzmäßigkeit aufzustellen: Die Differenzen der Schwingungszahlen der vier Hauptlinien weichen unwesentlich von dem Mittelwert 98 ab. Nach der Untersuchung mehrerer Derivate des Benzols kommt er zu dem Schluß, daß sich „der ganze Charakter der Absorption mit der Substitution einzelner H-Atome vollständig ändert".

Das Bonner Physikalische Institut befaßt sich seit 1905 mit einer genaueren Erforschung des Spektrums des Benzols und seiner Derivate. Friedrichs (4) arbeitet am „kleinen Gitter" (1 m Krüm-

mungsradius). Seine Lichtquelle ist das Schumannsche Kapillarlicht. Trotz einer Belichtungszeit von 12—24 Stunden konnte er nur zu wenig befriedigenden Resultaten kommen. Er zeigt, daß die von Pauer angenommene Auflösung der Banden in Einzellinien bei größerer Dispersion nicht eintritt. 8 Bandengruppen, die in dem Bereich von 2694—2259 liegen, umfassen 56 Einzelbanden. Für die Köpfe dieser „Bandengruppen" ermittelt er die Werte 2670, 2633, 2588, 2526, 2458, 2404, 2356, 2305.

Eine im gleichen Jahre veröffentlichte Arbeit von Baly und Collie (5) bringt im Anschluß an Beobachtungen des Spektrums des flüssigen Benzols Erörterungen über den Ursprung der einzelnen Banden.

Einen wesentlichen Fortschritt stellen die von Grebe (6) eingeleiteten Untersuchungen dar. Grebe benutzt für diese Arbeiten zum ersten Male den „Konenschen Aluminiumfunken unter Wasser" zur Erzeugung eines kontinuierlichen Spektrums im Ultravioletten. Die Aufnahmen werden ebenfalls an dem kleinen Gitter hergestellt. Grebe bezieht seine Messungen auf einige umgekehrte Al-Linien, die allerdings sämtlich zwischen 3000 und 4000 A.-E. liegen, während sein Benzolspektrum erst bei 2689 beginnt und bis 2259 reicht. Infolge dieser ausgedehnten Extrapolation müssen sich die Messungsfehler in sehr weiten Grenzen bewegen. Bei dem Suchen nach Gesetzmäßigkeiten gliedert er die gemessenen Banden an drei „Hauptserien" an und glaubt konstante Differenzen zwischen gleichwertigen Gliedern dieser Hauptserien gefunden zu haben. — Im Anschluß an das Benzol untersucht Grebe noch Spektra mehrerer Derivate. — „Was Beziehungen dieser Spektra untereinander angeht", so scheinen ihm diese nur bei einigen vorzuliegen.

Diese Arbeiten an den Spektren der Derivate sind im Anschluß an Grebe fortgesetzt und für eine große Reihe von Mono- und Diderivaten durchgeführt.

Umfangreiche Veröffentlichungen von Hartley (7), der sich seit 1880 mit dieser Materie beschäftigt, aus dem Jahre 1908 bringen Betrachtungen über das Benzolspektrum, das unter verschiedenem Druck und bei verschiedener Temperatur erzeugt wird, sowie über einige Derivatspektren. Er arbeitet mit dem Konenschen Funken an Quarzspektrographen. Seine zahlreichen Banden sind in ein Schema eingeordnet, das er ähnlich dem Grebeschen orientiert. Er findet zwar keine genaue Übereinstimmung, weist aber nach: „The very appearance of the photographs affords evi-

dence of great regularity in their arangement in similarly constituted groups of bands, which are separated by similar intervals". Diese „Ähnlichkeit" der Bandengruppen und ihre „regelmäßige Anordnung" belegt er durch Tabellen und Tafeln.

1910 stellt Grebe (8) erneute Versuche an, aus den am großen Rowlandschen Konkavgitter und bei wechselnden Temperaturen am Steinheilschen Spektrographen gewonnenen Spektrogrammen des Benzols in dampfförmigem, flüssigem und gelöstem Zustande Gesetzmäßigkeiten herauszulesen. Die Untersuchung am großen Gitter hat „den Hauptzweck, die Anordnung der Dampfbanden genauer zu studieren, als dies mit der geringen Dispersion möglich war". Dieser Messung legt er als Normalen die schärfsten Banden des Benzols zugrunde, deren Wellenlängen durch Aufnahmen am Spektrographen bestimmt werden. Da die Wellenlängen dieser „Normalen" von den bei späterer Arbeit ermittelten verschieden stark abweichen, zeigen natürlich alle auf sie bezogenen Banden die gleichen Abweichungen in den Grebeschen Angaben. — Die früher aufgestellten Gesetzmäßigkeiten werden im wesentlichen bestätigt. In der zusammengestellten „Tabelle sind von den 64 gemessenen Banden nur 7 nicht untergebracht". — Auf sie komme ich im zweiten Teil noch zurück.

Eingehende Untersuchungen am Flußspatspektrographen ermöglichen es Stark und Levy (9) 1912, eine Absorptionsgrenzkurve des Benzols aufzustellen. Diese „weist erstens die bekannten Benzolbanden im Gebiete $\lambda = 270—230\ \mu\mu$ auf, zweitens neue, sehr viel intensivere Banden im Gebiete $\lambda = 210—190\ \mu\mu$". Dieses Gebiet ließ sich, was ich schon voraus erwähnen möchte, auf meinen Aufnahmen nicht mehr auswerten, da eine Schwärzung hier kaum noch zu beobachten war.

v. Kowalski und Banasinski (10) messen das Spektrum des flüssigen Benzols aus. Diese Arbeit soll nicht unerwähnt bleiben, da sie einige der stärksten Banden einer Hauptgruppe eingliedern. Die Banden dieser „Hauptgruppe" weisen eine konstante Differenz von 91 in ihren Wellenlängen auf. Durch Übertragung dieser „Hauptgruppe" auf das Grebesche Dampfspektrum, wobei sie die Differenz zwischen den Banden des Flüssigkeits- und Dampfspektrums berücksichtigen, gelingt es ihnen, am kurzwelligen Teil des Spektrums eine von Grebe nicht gemessene, aber von Friedrichs und Hartley beobachtete Bande rechnerisch zu ermitteln.

„Die Frage nach einer einheitlichen gesetzmäßigen Struktur der Spektren“ des Benzols und seiner Substitutionsprodukte auf eine sichere Grundlage zu bringen, stellt sich Witte 1914 (1) zur Aufgabe. Er ist in der Lage, durch Vergleichung des Benzolspektrums mit mehreren Spektren seiner Monoderivate ein durch Frl. Strasser (11), Herrmann (12), Pretz (13) und andere ergänztes und bestätigtes Gesetz aufzustellen. Auch ihm dient der Quarzspektrograph zur Erzeugung seiner Aufnahmen bei Benutzung des Konenschen Funkens als Lichtquelle. Durch diese Arbeit liefert Witte ein umfangreiches Zahlenmaterial. Er mißt im Benzolspektrum 164 Einzelbanden. Die von ihm angeführten Wellenlängen werden bis auf 0,1 A.-E. angegeben. Bei der außerordentlichen Schärfe der Aufnahmen, deren Witte sich erfreuen durfte, engt er die Fehlergrenzen seiner Messungen sehr ein. Die Auswertung der Aufnahmen nimmt er unter scharfer Lupe mit einem in 0,1 mm geteilten Messingmaßstabe vor. Dadurch glaubt er in der Lage zu sein, die Messungsfehler durchweg auf 0,2 A.-E. zu beschränken. An anderer Stelle gibt er allerdings zu, daß er bei seinen einzelnen Messungen Werte bekommt, die schon „für scharfe Kanten nur bis zu 0,2 A.-E. voneinander abweichen“. — Dadurch wird wohl der wirklichen Fehlergrenze ein erheblich weiterer Rahmen gelassen.

Durch seine Intensitätsangaben nach Zahlen ermöglicht Witte eine schnelle und leichte Orientierung in seinem Spektrum. Auf die von ihm aufgestellten Gesetzmäßigkeiten werde ich im zweiten Teile der Arbeit näher eingehen.

Nach Fertigstellung meiner Arbeit stoße ich noch auf zwei jüngere Veröffentlichungen: Sebastian (14) stellt ebenfalls konstante Differenzen zwischen den Benzolgruppen und den Gruppen der Monoderivate fest, nachdem er bei besserer Beleuchtung und größerer Dispersion neue, von Witte nicht gemessene Banden ermittelt.

Kasperowicz (15) veröffentlicht 1919 die Ergebnisse von Untersuchungen an Spektren des gelösten und dampfförmigen Benzols. Als „Strahlungsquelle für Ultraviolett“ gebraucht auch er den Aluminiumfunken unter Wasser. — Er findet im Spektrum des Benzoldampfes „etwa 40 neue Serien im äußersten Ultraviolett“. — „Bei der Temperatur der flüssigen Luft wird beim Benzol kaum eine Verschiebung der Banden beobachtet“. — Sein „kontinuierliches Spektrum reicht bis 208 (Intensität von 220—208 aber nur schwach)“. —

Leider sind mir diese beiden Arbeiten selbst infolge der im besetzten Gebiete herrschenden Verkehrsschwierigkeiten nicht zugänglich gewesen. Ich berufe mich deshalb auf die erschienenen Berichte in den „Fortschritten der Physik" (14a), bzw. den „Beiblättern zu den Annalen der Physik" (15a).

Eigene Untersuchungen.

Versuchsanordnung.

Die zur Messung benutzten Aufnahmen sind hergestellt im Physikalischen Institut der Universität Bonn an einem Konkavgitter mit 6,47 m Krümmungsradius. Das Gitter enthält 15 450 Furchen auf 1 inch (2,54 cm). In 1. Ordnung, in der photographiert worden ist, ist die Dispersion derartig, daß auf 1 mm 2,630 A.-E. zu rechnen sind. In höherer Ordnung lohnen sich bei diesem Gitter die Versuche nicht, da hier das Gitter zu lichtschwach ist.

Die Aufstellung von Gitter, Spalt und Kassette entspricht im wesentlichen der von Kayser im „Handbuch der Spektroskopie", Bd. I (16) dargestellten: Das Gitter ist im Abstande des Krümmungsradius von der Kassette gleich dieser auf einem festen Eisenklotz mit einem Unterbau von Beton montiert. Das Spaltrohr ist auf einem mit Rollen versehenen Schlitten über eine Eisenschiene, die Kassette und Gitter halbkreisförmig verbindet, beweglich, so angebracht, daß es durch eine starre Eisenkonstruktion mit dem Drehpunkt — Halbierungspunkt des Abstandes Gitter-Kassette — verbunden ist. Ähnlich der Anordnung am anderen „großen Gitter" des Institutes ist auch hier der Spalt in Richtung auf das Gitter durch Zahn und Trieb zu bewegen und sehr fein einzustellen.

Die Justierung ist mit dem Eisenbogenlicht nach den üblichen Methoden (17) vorgenommen durch Herstellung einer Reihe von Aufnahmen bei verschiedener Entfernung des Spaltes vom Gitter. Die richtige Einstellung wird an der Schärfe der Linien beurteilt. — Die Parallelstellung von Spalt und Gitterfurchen erweist sich bei den kurzwelligen Strahlen weniger leicht als in dem langwelligen Teile des Spektrums. Deshalb will ich nicht unerwähnt lassen, daß von den gebrauchten beiden Methoden zur Justierung auf Parallelstellung von Spalt und Gitterfurchen nach meinen Erfahrungen die folgende als die bessere anzusehen ist:

Aus dem Bilde des Lichtbogens auf dem Spalt blendet man durch Auflegen eines undurchsichtigen Streifens von Metall oder

Holz von etwa der Dicke eines Streichholzes für das Gebiet um $\lambda = 2500$ ein schmales Band heraus. Die Befestigung dieser Blende, deren Anbringung und Entfernung selbstverständlich ohne Störung der Justierung vorgenommen werden muß, geschieht am bequemsten mit Klebewachs. Durch diese Blende wird in den Spektrallinien auf der photographischen Platte eine Unterbrechung verursacht. Die Enden der Linienteile laufen in diesen Zwischenraum mit feinen Spitzen hinein. Die Breite der Blende läßt sich so wählen, daß diese Spitzen sich noch eben berühren. Steht der Spalt zu den Gitterfurchen gedrillt, so zeigen diese feinen Spitzen aneinander vorbei, während sie bei genauer Parallelstellung ineinander übergehen. — Bei der anderen Methode wird die Platte bei der Belichtung der Länge nach halb abgeblendet und nach Entfernung der Blende kurz nachbelichtet. Infolgedessen zeigen die bis zur Mitte der Platte reichenden, gewissermaßen als breiter Fuß erscheinenden Linien feine Fortsetzungen, die je nach der vorhandenen Abweichung von der Parallele zwischen Spalt und Gitterfurchen aus der Mittellinie des Fußes nach der Seite verschoben sind. Während nun hier ein Fehler in der Parallelstellung sich durch diesen Abstand des fadenförmigen Fortsatzes von der Mittellinie zu erkennen gibt, wird der Fehler bei der erstgeschilderten Methode durch den Abstand der feinen Spitzen dargestellt. Dieser Abstand ist jedoch, da jede Spitze sich mit wachsendem Fehler gleichmäßig von der Mittellinie entfernt, doppelt so groß und deshalb doppelt so leicht zu beurteilen. Außerdem vermeidet man die Gefahr, daß bei etwas verkehrter Einstellung des Bogens das Bild in der Kassette ganz über oder unter den Rand der Schieberblende verschoben wird. —

Eine große Schwierigkeit lag in der Herrichtung einer ausreichenden Lichtquelle. Der „kondensierte Konensche Aluminiumfunken unter Wasser" (18), der seit 1905 für diese Untersuchungen in Anwendung gekommen ist, hat zwar eine ziemlich große Helligkeit; aber in dem in Betracht kommenden ultravioletten Gebiete ist bei solchen ausgedehnten Maßen der Gitteraufstellung seine Wirkung so gering, daß man nicht von vornherein mit einer ausreichenden Schwärzung der Platten rechnen kann. Nur bei möglichster Ausschaltung aller schwächenden Einflüsse und konzentrierter Zusammenfassung möglichst vieler Strahlen bei höchstzulässiger Stromenergie kann diese Anordnung mit einiger Aussicht auf Erfolg benutzt werden. Zu diesem Zweck habe ich ein Gefäß zur Mon-

tierung der Aluminiumelektroden finden müssen, das solcher Belastung standhält.

Die bei früheren Arbeiten (10, 11, 12) verwandten Glaströge haben die durch den Funken verursachten explosionsartigen Schläge nicht ausgehalten und sind nach kürzester Zeit gesprungen, da die Stromintensität gegenüber den früheren Arbeiten erheblich gesteigert werden mußte. Während des Krieges sind im Bonner Institut eine Reihe von Versuchen mit den verschiedensten Materialien angestellt worden, Gummi (19), Holz, Terrazzo (13). Die hierbei angefertigten Gefäße haben sich bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit alle als zu niedrig erwiesen. Innerhalb weniger Sekunden war durch den Funken das Wasser herausgeschlagen. Hierbei wurden Stativ, Tisch, Stromführungen usw. stark benetzt und so in elektrisch leitende Verbindung gebracht. Außer den physiologischen Wirkungen und ihren Gefahren hatte dieser Umstand bedeutende Energieverluste zur Folge. Zudem befand sich der Funke bald in Luft.

Die Höhe des Wasserspiegels über den Elektroden findet ihr Geringstmaß in dem hydrostatischen Druck, der der explosionsartigen Kraft des Funkens beim Herausschlagen des Wassers entgegenwirken soll. Eine Höhe von 16—18 cm habe ich bei meiner Anordnung als geringste erprobt. Aus diesem Grunde habe ich auch bei meinem unten geschilderten Gefäß die Elektroden möglichst tief, nur 3—4 cm über dem Boden, angebracht.

Eigene Versuche mit einem etwa 8 mm starken Troge aus Porzellan von der Form eines Quaders schlugen gleichfalls fehl. Die Wände des Troges zeigten trotz Gurtungen mit starkem Draht bald Längssprünge. Vielleicht erweist sich dieses Material oder Steingut widerstandsfähiger, wenn es zu einem zylinderförmigen Troge verwandt wird, bei dem alle Kanten und Ecken vermieden werden. Eigene Versuche mit einem solchen Gefäß konnte ich nicht mehr anstellen, da die Herstellung eines solchen Apparates eine zu langfristige Lieferzeit beansprucht hätte.

Ein Gefäß aus Vulkanfibre hat sich als einigermaßen brauchbar herausgestellt. Vulkanfibre wird durch seine Elastizität vor dem Zerbersten geschützt und zeigt andererseits die erforderliche Festigkeit. Die Konstruktion des Gefäßes ist folgende: Ein starkes rechteckiges Brett von 16 × 10 cm, dessen Ecken abgerundet sind, dient als Boden. Um diesen Boden wird ein Vulkanfibremantel von etwa 4 mm Stärke und wenigstens 20 cm Höhe gelegt. Die Naht des

Mantels läßt sich durch aufgelegte Messingplatten, zwischen die Kittmaterial gebracht ist, und die durch kleine Schraubenbolzen zusammengepreßt werden, hinreichend abdichten. Da bei den starken Erschütterungen, denen das Gefäß ausgesetzt ist, sehr leicht Deformationen eintreten, die die Zentrierung der gleich zu erläuternden optischen Teile zunichte machen können, wird etwas unter dem oberen Rand des Mantels eine dünne Messingstrebe von einer Längswand zur anderen angebracht und an den Wänden mit Muttern befestigt.

Bohrungen in den Querwänden in etwa 3—4 cm Höhe lassen Stopfbüchsen anbringen, durch die die Elektroden und die sie haltenden Spindeln eingeführt werden können. Diese Spindeln aus Messingstäben von 7 mm Durchmesser werden in einem Rahmen mit Gewinde geführt, der gleichzeitig mit den Stopfbüchsen außen an den Querwänden befestigt wird. Die Länge des Gewindes richtet sich nach der Länge der zur Verwendung kommenden Elektroden. Für diese erscheint 4—5 cm zweckmäßig. Der glatte Teil der Spindel, der in der Stopfbüchse lagert und sich bewegt, ist auf 6 mm abgedreht. — Auf die außerhalb des Gefäßes und der Führungsrahmen befindlichen Enden der Spindeln sind Kautschuk- oder Vulkanfibrerädchen aufgesteckt. Diese ermöglichen eine feine Regulierung der Elektroden durch Drehung, wobei die Spindeln mit den Elektroden sich in dem Gewinde des Rahmens schraubend bewegen.

An der Vorderseite des Gefäßes erlaubt ein Fenster aus Quarz den Strahlen den Austritt. Um möglichst viele Strahlen des Funkens ausnutzen zu können, wird eine sehr starke Sammellinse als Fenster benutzt. Diese muß zwischen Gummiringen aufgekittet werden, damit ihr ein elastisches Widerlager verschafft wird, und zwar ist sie bei meinem Apparat an dem einen Ende eines Messingtubus angebracht. Der Tubus läßt sich in Richtung seiner und der Linse Achse in einer genau angepaßten Büchse verschieben und durch eine Spannhülse festklemmen. Dadurch kann die zwischen Linse und Elektroden befindliche Wasserschicht beliebig dick eingestellt werden, wobei der Brennweite der Linse unter Berücksichtigung der Entfernung der Linse vom Spalt Rechnung getragen wird. Wegen der starken Lichtabsorption des Wassers ist dabei ein Geringstmaß anzustreben, das seine Grenze jedoch darin findet, daß bei allzu starker Annäherung der Linse an die Elektroden das Quarz zerschlagen wird.

Ein an der Rückwand des Gefäßes befindlicher Metallhohlspiegel sammelt die nach rückwärts fallenden Strahlen. Sein Mittelpunkt befindet sich auf einer Geraden mit der Linsenachse und dem Elektrodenzwischenraum. Die Anbringung erfolgt so, daß der Funken im Krümmungsmittelpunkt, also das Bild des Funkens wieder zwischen die Elektroden zu liegen kommt. Hierdurch läßt sich eine erhebliche Verstärkung der Lichtintensität erzielen. Es muß allerdings streng darauf geachtet werden, daß beim Regulieren der abbrennenden Elektroden der Mittelpunkt des Elektrodenzwischenraumes konstant im Krümmungsmittelpunkt des Spiegels bleibt. — Als Elektroden habe ich Aluminiumdrähte von 6 mm Dicke verwandt, die mit ihren auf etwa 4 mm abgedrehten Enden in Bohrungen der Spindelenden mit Reibung eingetrieben werden. Die Dicke von 6 mm hat sich nach mehreren Versuchen als zweckmäßig gezeigt. Elektroden von 4—5 cm Länge haben bis zu achtstündiger Dauer ausgereicht. Dünnere Drähte werden leicht durch den Funken verbogen. Beim Regulieren schiebt man dann die Elektrodenspitzen aneinander vorbei, und nach kurzer Zeit brechen die Elektroden ab. Allerdings läßt sich auch bei den 6 mm starken Drähten der Übelstand nicht ganz vermeiden, daß der Funke sich zuweilen in den rückwärts gelegenen Teil verkriecht und dann nicht voll ausgenutzt werden kann. Diese Unannehmlichkeit tritt aber bei der leichten Regulierbarkeit in den Hintergrund gegenüber dem Vorteil, den das weniger häufige Auswechseln bietet. — Der Abstand der Elektroden dürfte als Höchstwert 1,5 mm erreichen, da sonst der Stromübergang ohne Lichtentwicklung vor sich geht.

Den Funken habe ich erzeugt nach dem System, das bei früheren Arbeiten zur Anwendung gekommen ist. Auf die von Frl. Strasser (12) geschilderte und ausprobierte Schaltung nach Henry habe ich auf Grund der von Pretz (13) gemachten Erfahrungen verzichten zu können geglaubt. Gemäß der „alten Schaltung" werden die Elektroden an die Sekundärspule eines großen Funkeninduktoriums von etwa 30 cm Schlagweite angelegt. In die Primärspule wird der Strom einer Wechselstrommaschine von etwa 50 Wechseln in der Sekunde geschickt. Diese Maschine läuft als Transformator auf einer Achse mit dem sie treibenden Motor. — Parallel zur Lichtquelle liegt an der Sekundärspule des Induktoriums eine Batterie Leydener Flaschen als Kapazität von etwa 30000 cm. Zwischen Induktorium und Aluminiumfunkenstrecke ist eine Luftfunkenstrecke von etwa 10—12 mm geschaltet. Eine weitere, als

selbständiger Kreis angelegte Funkenstrecke dient zur Sicherung des Induktoriums.

Die beiden Schwingungskreise — Kapazität und Funkenstrecke — sind durch Einfügen oder Ausschalten von Flaschen aufeinander abgestimmt.

Da sich das Wasser infolge Zerstäubens der Elektroden schnell trübt, sorgt ein regelmäßiger, ununterbrochener Zu- und Abfluß für steten Wechsel. Bei dem verhältnismäßig geringen Volumen des Gefäßes machen sich Unregelmäßigkeiten in der Wasserleitung des Institutes störend bemerkbar. Um Gewähr für eine gewisse Stetigkeit im Zufluß zu bekommen, habe ich einen als „Mariottesche Flasche" konstruierten Glasballon als Reservoir vorgelegt. — Der Abfluß ist so eingerichtet worden, daß das Wasser zuerst in einen größeren Behälter (Eimer) ablaufen kann, aus dem es durch eine Wasserstrahlluftpumpe abgesaugt wird. Ein direktes Absaugen aus dem Trog ist bei der Unregelmäßigkeit in der Gebäudeleitung, an die die Pumpe angeschlossen wird, nicht angebracht.

Das Strahlenbündel, das durch das Fenster aus dem Gefäß austritt, wird durch eine Quarzlinse so gestaltet, daß auf dem Spalt ein scharfes Bild des Funkens entsteht. Um auch hier möglichst wenig Licht unbenutzt zu lassen, ist die Brennweite der Linse so zu wählen, daß der Durchmesser des Lichtkreises am Gitter klein wird, jedoch von einer Größe, die bei geringen Verschiebungen der Lichtquelle, die infolge der Erschütterungen unvermeidlich sind, stets eine volle Beleuchtung des Gitters sicherstellt.

Zwischen Linse und Spalt befindet sich das Absorptionsgefäß. Bei dem Mangel an Messing habe ich Glasröhren von 20 mm Durchmesser benutzt, auf die Quarzplatten mit einem Gemisch von Harz und Bienenwachs aufgekittet worden sind. Dieses Kittmittel, dessen Schmelzpunkt bei etwa 40° liegt, wird nur schwer von Benzoldämpfen gelöst, wenn der Rand des Glases nicht allzu uneben ist. Diese Röhren sind 2—3 Tage dicht geblieben. — Das Glasrohr bietet den Vorteil, daß man jederzeit beliebige Längen abschneiden kann. Zur Füllung dieses Rohres mit Benzoldämpfen tränkt man einen Wattestreifen mit flüssigem Benzol und bringt ihn in das Absorptionsrohr. Die Verdunstung ist so stark, daß man stets Sättigung annehmen kann. — Die ersten Aufnahmen sind nach den Witteschen Angaben bei Zimmertemperatur mit 2,5 cm Dicke der Absorptionsschicht hergestellt. Später habe ich mit

Schichtdicken von 3,5, 4 und 5 cm gearbeitet unter Beibehaltung der gewöhnlichen Temperatur.

Ein Spalt von der Breite, die zum Justieren und im allgemeinen zur Herstellung von Linienspektren benutzt wird, ist bei diesen Lichtverhältnissen zu eng. Deshalb habe ich nach mehreren Versuchen dem Spalt eine Breite von 0,25 – 0,3 mm gegeben.

Trotz aller angeführten Maßnahmen hat sich erst nach einer Belichtungsdauer von wenigstens 4 Stunden, die ich später bis über 5 Stunden ausdehnte, eine einigermaßen ausreichende Schwärzung ergeben. Das Getöse der beiden Funken, sowie das ununterbrochene konzentrierte Beobachten des Funkens, dessen Bildes auf dem Spalt und des Wasserzuflusses, sowie unablässige Regulierung der Elektroden stellen während solcher Dauer nicht gerade geringe Anforderungen an Nerven und Sinne.

Die Schwärzung der Platten läßt sich als Schatten noch bis etwas unter die Wellenlänge 2000 A.-E. verfolgen, aber meßbar und auswertbar sind die Absorptionsstreifen nicht mehr unter 2342.

An photographischem Material sind Schleussners Gelatineplatten 50 × 5,5 cm zur Verwendung gekommen, die ich in Metol-Hydrochinon-Entwickler, dem wenig $10\,^0/_0$ige Bromkaliumlösung zugefügt war, entwickelt habe. — Bei der oben angeführten Dispersion läßt sich, wenn man von Randpartien absieht, ein Spektralbereich von etwa 1200 A.-E. auf jeder Platte auswerten. Dieser Bereich umfaßt das ganze Benzolspektrum.

Als Vergleichsspektrum hat mir das Eisenspektrum gedient, das durch den galvanischen Lichtbogen zwischen Eisenelektroden erzeugt worden ist. Auch dieses ist bei gleicher Spaltbreite aufgenommen worden, damit Verschiebungen des Spaltes und der Mitten der einzelnen Spektrallinien vermieden wurden. Dadurch haben die Linien allerdings eine Breite angenommen, die eine absolute Genauigkeit bis auf Tausendstel A.-E. nicht zuläßt.

Das Eisenspektrum hat wegen der geringen Höhe der beiden Spektren nicht über das Benzolspektrum gelegt werden können, sondern ist so nach der Höhe verschoben, daß es noch eben angrenzt. Marken auf den Backen des Spaltes ermöglichen jederzeit eine Festlegung des Bildes, vorausgesetzt, daß die Lichtquelle immer die gleiche Höhe behält. So ist der Übelstand vermieden, der Grebe veranlaßt, auf das Überphotographieren eines Normalspektrums zu verzichten, da „eine solche bei nur etwas verkehrter Ein-

stellung das Benzolspektrum verdeckt und die Aufnahmen verdorben hätte“.

Durch Ausmessen der auf der Platte außerhalb des Benzolspektrums auftretenden Aluminiumlinien ist festgestellt, daß die beiden Spektren keine Verschiebung nach der Länge gegeneinander erfahren haben.

Die Messungen sind vorgenommen an der Teilmaschine des Bonner Institutes, die in der mechanischen Werkstatt von Wolz in Bonn nach den Angaben von Kayser angefertigt worden ist. (20)

Die Schraube hat eine Ganghöhe von 0,33 mm. Am Schraubenkopf lassen sich noch Tausendstel einer Umdrehung, also 0,003 mm, ablesen. Das entspricht einer Wellenlängendifferenz von etwa 0,00863 A.-E.

Bei den vielen undeutlich und schwach zu erkennenden Absorptionsstreifen muß das Licht, das zur Beleuchtung des Mikroskoptisches mittelst Spiegels dient, ziemlich diffus und sehr konstant sein. Wechselnde Himmelsbeleuchtung, vorbeiziehende Wolken u. dgl. haben stets voneinander abweichende Meßergebnisse gezeitigt. Deshalb habe ich meine Messungen nur bei dem konstanten Licht einer Glühlampe vorgenommen, die durch eine starke Mattscheibe abgeblendet war.

Das zur Teilmaschine gehörige Mikroskop ist sehr lichtschwach. Es läßt nur die stärksten Absorptionsstreifen erkennen. Außerdem hat es ein zu kleines Gesichtsfeld, um beide Spektra — Benzol und Eisen — gleichzeitiger Beobachtung zugänglich zu machen. Deshalb habe ich ein Mikroskop mit schwacher Vergrößerung und großem Gesichtsfeld einmontiert. Die Lichtstärke dieses Mikroskopes ist derart, daß es fast alle Banden, die unter der Lupe zu finden sind, erkennen läßt. Nur fünf von den unter der Lupe festgestellten Banden kommen im Mikroskop nicht zum Vorschein.

Da das Eisenspektrum nicht in das Benzolspektrum übergreift, habe ich beim Messen das Fadenkreuz des Mikroskops nicht benutzen können, sondern nur einen durchgehenden Faden, der den Eisenlinien und Benzolbanden gleichlaufend eingestellt wurde. Diese Meßmethode genügt jedoch, um die Wellenlängen in ihrem Verhältnis zueinander hinreichend genau zu bestimmen. Falls wirklich bei einer Messung der Faden den Linien nicht ganz parallel gelaufen sein sollte, und so vielleicht eine winzige Differenz in der absoluten Wellenlängenbestimmung verursacht sein könnte, so müßte

sich diese ja durch die ganze Platte gleichmäßig hindurchziehen, da in der Regel durchlaufend gemessen worden ist.

Als Bezugslinien sind im allgemeinen die Normalen des Eisenspektrums benutzt worden, die von Buisson und Fabry für dieses Gebiet bestimmt sind. Nur an den Stellen, wo diese infolge der starken Verbreiterung mit Nachbarlinien zusammenfallen, habe ich isoliert gelegene Eisenlinien als Bezugslinien bestimmt. Es sind diese die Linien 2447,72; 2474,82; 2530,70. Diese Wellenlängen sind den Tabellen aus Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. VI, S. 924—925, entnommen. Unterhalb 2373,137 habe ich aus dem letzten Intervall extrapoliert, was bei dem geringen Abstand kaum eine Fehlerquelle darstellen dürfte. Die anderen Ergebnisse sind gewonnen durch Interpolation zwischen den nächstgelegenen Normalen, bzw. oben angeführten Linien.

Die im Mikroskop nicht mehr zum Vorschein kommenden fünf Banden habe ich unter der Lupe punktiert und deren Lage so bestimmt.

Meßergebnisse.

Es sind im ganzen 75 Banden gemessen worden. Diese sind mit ihren Wellenlängen λ nebst ihren Schwingungszahlen $n = \frac{1}{\lambda}$ in der Tabelle aufgeführt. Diese Werte für die Wellenlängen sind Mittelwerte. Sie sind gewonnen aus den Ausmessungen der verschiedenen Platten. Jede Platte wurde wenigstens dreimal ganz durchmessen, wobei jede Messung sich wieder als Mittel aus vier verschiedenen Ablesungen darstellt, und zwar bei je zweimaligem Hin- und Rückgang des Fadens über die ganze Platte. Diese Einzelwerte stimmen im allgemeinen bis auf einen Unterschied von $\pm 0,1$ A.-E. überein. Die Abweichungen bei vielen Messungen bleiben unter diesem Wert, zuweilen betragen sie nur 0,01 A.-E. Wo der Fehler von $\pm 0,1$ bei einigen unscharfen oder besonders undeutlichen Banden überschritten wird, habe ich dieses durch Angaben der Abweichungen vom Mittelwert unter „Bemerkungen" angegeben. — Eine absolute Fehlergrenze läßt sich hier nicht leicht festlegen. Denn die Banden des Benzols sind so abschattiert und die Schwärzung einiger Stellen infolge diffuser Absorption so gering, daß zu den Fehlerquellen, die diese Meßmethode in der Maschine usw. findet, noch rein subjektive hinzuzurechnen sind. Man kann auch bei peinlichster Sorgfalt immer wieder auf dieselbe falsche Stelle einstellen, die als Bandengrenze erscheint. — Ein Anhalt für Fehler-

Tabelle der Benzolbanden.

Grebe (Gitter)	Witte			Schulz			Bemerkungen
λ	λ	i	Differenz	λ	i	$\frac{1}{\lambda}$	
—	2229,2	0	—	—	—	—	
—	74,6	1	—	—	—	—	
—	75,6	3	—	—	—	—	
—	84,1	1	—	—	—	—	
—	94,1	2	—	—	—	—	
—	2307,9	0	—	—	—	—	
—	11,6	2	—	—	—	—	
—	12,1	2	—	—	—	—	
—	13,2	4	—	—	—	—	
—	13,9	3	—	—	—	—	
—	18,3	0	—	—	—	—	
—	23,3	3	—	—	—	—	
—	24,3	5	−0,15	2324,45	4	4302,08	±0,15
—	29,3	1	—	—	—	—	
—	30,8	0	—	—	—	—	
—	31,9	0	—	—	—	—	
—	33,2	2	+0,08	33,12	1	4286,12	1 Platte
—	35,4	2	—	—	—	—	
—	42,3	0	—	—	—	—	
—	43,5	3	+0,1	43,40	2	67,30	
—	45,3	1	—	—	—	—	
—	49,7	2	+0,3	49,40	1	56,41	1 Platte
—	50,6	2	—	—	—	—	
—	52,5	1	—	—	—	—	
—	57,9	1	—	—	—	—	
—	61,8	1	—	—	—	—	
—	62,2	3	+0,19	62,01	2	33,68	
A 2361,9	63,6	6	+0,1	63,50	5	31,02	1 Platte
—	64,0	6	—	—	—	—	
66,1	68,7	1	—	—	—	—	
—	2369,3	1	—	—	—	—	
2370,9	72,45	3	+0,05	2372,40	2	4215,13	
—	73,6	3	—	—	—	—	
73,7	75,2	6	±0	75,20	5	10,18	
—	78,0	1	—	—	—	—	
—	78,9	1	—	—	—	—	
—	80,3	1	—	—	—	—	
—	81,8	2	+0,16	81,64	1	4198,79	
—	83,0	0	—	—	—	—	
—	84,6	4	+0,07	84,53	2	93,71	±0,12
—	86,6	3	±0	86,65	2	89,98	
—	93,9	1	—	—	—	—	
—	95,05	2	+0,24	94,81	1	75,70	
—	97,1	1	—	—	—	—	
—	2401,7	4	±0	2401,65	4	63,81	±0,13
—	02,6	4	−0,36	02,96	2	61,49	±0,13 unscharf
2408,3	10,15	3	+0,06	10,09	3	49,23	
—	12,1	1	+0,15	11,95	1	46,02	sehr unscharf
—	14,2	2	—	—	—	—	
12,7	14,6	4	+0,21	14,39	5	41,83	
A 14,2	16,05	8	±0	16,05	7	38,99	
18,6	21,2	1	—	—	—	—	
—	21,5	3	+0,08	21,42	2	29,81	±0,15

(Fortsetzung)

Grebe (Gitter)	Witte			Schulz			Bemerkungen
λ	λ	i	Differenz	λ	i	$\frac{1}{\lambda}$	
—	2422,4	2	±0	2422,43	2	4128,09	
—	24,1	1	—	—	—	—	
2423,0	25,45	5	±0	25,45	7	22,78	
—	28,0	1	—	—	—	—	
25,8	28,5	5	+0,06	28,44	6	17,87	±0,12
—	31,2	1	—	—	—	—	
—	32,4	2	+0,41	31,99	0	11,86	*
—	33,4	2	—	—	—	—	
—	35,1	2	±0	35,11	2	06,59	±0,17
—	36,5	1	—	—	—	—	
—	38,2	2	+0,22	37,98	2	01,76	
37,8	40,2	3	+0,13	40,07	3	4098,24	
40,6	42,5	2	—	—	—	—	
—	47,8	1	−0,57	48,37	0	84,35	*
—	49,3	1	—	—	—	—	
—	52,2	1	—	—	—	—	
54,0	55,9	4	−0,08	55,98	6	71,70	±0,15
—	57,0	4	±0	57,00	4	70,00	±0,25
62,9	64,8	3	−0,08	64,88	4	56,99	
—	65,5	1	—	—	—	—	
—	66,7	1	+0,09	66,79	2	53,85	±0,3
—	69,0	2	—	—	—	—	
A 66,5	69,5	4	+0,33	69,17	6	49,95	
68,3	71,0	9	+0,18	70,82	8	47,24	1 Platte
—	76,2	1	—	—	—	—	
74,5	76,55	4	+0,04	76,51	4	37,94	
—	77,6	2	—	—	—	—	
—	78,6	1	—	—	—	—	
—	79,4	1	—	—	—	—	
78,6	80,8	6	−0,1	80,90	8	30,80	
81,1	83,5	3	−0,17	83,67	4	26,31	1 Platte
—	86,3	1	—	—	—	—	
84,7	86,6	2	−0,27	86,87	1	21,12	±2 sehr unscharf
—	88,2	3	+0,19	88,01	2	19,28	1 Platte
—	89,3	2	+0,06	89,24	2	17,29	
—	90,8	1	—	—	—	—	
88,3	91,1	3	+0,14	90,96	6	14,51	
—	92,4	0	+0,12	92,28	1	12,39	1 Platte
—	93,5	0	—	—	—	—	
—	95,8	1	—	—	—	—	
93,7	96,2	2	±0	96,15	4	06,17	
—	96,8	0	—	—	—	—	
—	97,6	0	—	—	—	—	
96,3	98,6	3	−0,24	98,84	3	01,86	
99,1	2501,6	2	−0,07	2501,67	3	3997,32	±0,2
—	04,2	0	—	—	—	—	
2504,4	05,8	1	−0,14	05,94	1	90,52	±0,2
06,3	08,6	1	—	—	—	—	
—	09,1	1	±0	09,08	2	85,53	
10,4	12,9	3	±0	12,88	5	79,49	±0,15
15,5; 17,8?	14,1	3	+0,15	13,95	3	77,81	±0,18
20,1	22,05	3	−0,04	22,95	4	64,96	
—	24,1	1	—	—	—	—	

(Fortsetzung)

Grebe (Gitter)	Witte			Schulz			Bemerkungen
λ	λ	*i*	Differenz	λ	*i*	$\frac{1}{\lambda}$	
—	2526,45	2	—	—	—	—	
2524,5	26,9	4	+0,17	2526,73	7	3957,68	
—	27,3	3	—	—	—	—	
A 26,0	28,6	10	−0,06	28,66	9	54,67	
—	34,05	2	—	—	—	—	
32,1	34,5	5	+0,1	34,40	6	45,70	±0,16
—	37,0	1	—	—	—	—	
36,2	38,9	7	+0,07	38,97	9	38,60	
—	41,8	3	−0,08	41,88	5	34,10	
—	44,5	1	—	—	—	—	
42,4	44,8	2	−0,06	44,86	3	29,48	
—	45,7	1	—	—	—	—	
—	46,6	2	±0	46,55	1	26,88	
—	47,9	2	+0,21	47,69	2	25,13	
—	49,3	1	—	—	—	—	
47,3	49,7	4	+0,09	49,61	6	22,17	
—	50,8	0	—	—	—	—	
—	52,3	1	±0	52,29	1	18,06	
52,1	54,5	1	−0,21	54,71	2	14,34	
—	55,6	1	—	—	—	—	
55,5	57,6	3	−0,13	57,73	4	09,72	
58,0	60,7	3	−0,15	60,85	3	04,95	±0,13
—	65,3	1	—	—	—	—	
65,5?	68,0	2	−0,18?	} 68,18	3	3893,81	±0,1
—	68,5	2	+0,32?				
—	73,5	0	—	—	—	—	
72,4?	74,4	0	—	—	—	—	
76,7	79,1	1	—	—	—	—	
81,9	83,8	0	—	—	—	—	
—	86,7	1	—	—	—	—	
A 87,0	89,1	8	±0	89,12	10	62,32	
—	94,8	1	—	—	—	—	
92,9	95,15	5	+0,07	95,08	8	53,44	
—	97,1	1	—	—	—	—	
97,8	99,9	6	±0	99,94	10	46,24	
2601,3	2602,9	4	±0	2602,91	6	41,86	
03,9	05,7	1	—	—	—	—	
—	06,0	2	+0,13	05,87	4	37,49	
—	07,1	1	—	—	—	—	
—	08,9	1	−0,14	09,04	1	32,83	±0,16 1 Platte
—	10,8	1	—	—	—	—	
09,3	11,15	4	+0,16	10,99	7	29,96	
12,4	13,85	2	+0,05	13,80	1	25,85	1 Platte
14,7	16,2	1	−0,24	16,44	3	21,99	
—	17,4	1	—	—	—	—	
—	22,0	1	—	—	—	—	
21,1	22,6	2	+0,09	22,51	2	13,14	1 Platte
—	24,8	0	—	—	—	—	
25,4?	27,4	0	−0,12	27,52	0	05,87	*
31,6	33,0	0	+0,16	32,84	0	3798,18	*
34,4	35,8	1	±0	35,81	2	93,90	1 Platte
46,2?	43,4	0	—	—	—	—	
55,2	57,4	2	−0,2	57,60	2	62,79	±0,23 unscharf

(Fortsetzung)

Grebe (Gitter)	Witte			Schulz			Bemerkungen
λ	λ	i	Differenz	λ	i	$\frac{1}{\lambda}$	
2665,9	2667,0	3	−0,31	2667,31	6	3749,10	±0,14 sehr undeutlich
71,8	73,3	1	±0	73,35	0	40,63	*
76,9	78,5	2	−0,12	78,62	2	33,26	
81,1	84,8	0	—	—	—	—	
88,9	90,2	1	—	—	—	—	

grenzen ließe sich gegebenenfalls aus der später zu besprechenden Gesetzmäßigkeit gewinnen. Wo sich dort größere Abweichungen zwischen den Differenzen zeigen, könnte man vielleicht einen Fehler vermuten.

Bei der Intensitätsbezeichnung habe ich mich nach der üblichen Methode gerichtet: die stärkste Absorptionsbande erhält den Wert 10, die schwächst erkennbaren, aber noch meßbaren Banden den Wert 1. Hierbei können natürlich subjektive Schätzungsfehler nicht ausgeschlossen bleiben. Aber wenn einer solchen Bezeichnung auch eine absolute Genauigkeit mangelt, so hat sie doch ihren Wert: denn dem Beobachter, der in dem Spektrum eine Struktur erkennen will, ist durch solche relative Intensitätsbezeichnung schon eine wertvolle Hilfe geboten. Die erste Beurteilung der Banden und häufig auch ihrer Verwandtschaften läßt sich am leichtesten nach Intensitäten vornehmen.

Die in der Tabelle mit * versehenen Banden sind solche, deren Lage mit dem Mikroskop nicht mehr zu erkennen und nach Anpunktierung bestimmt ist. Sie sind mit dem Intensitätsindex 0 bezeichnet. In der Zeichnung und bei der Besprechung von Gesetzmäßigkeiten sind sie nicht erwähnt, da mir die Ausmessung zu ungenau erscheint.

Zum Vergleich habe ich die Witteschen Wellenlängen und ihre Abweichungen von meinen hinzugesetzt. Wo diese Abweichungen innerhalb der Grenzen liegen, die durch die Abrundung auf 0,1 A.-E. gesetzt wird, sehe ich die Übereinstimmung als genau an, setze deshalb als Unterschied ±0. Die ermittelten Differenzen, die bis zu Hundertsteln angegeben sind, können natürlich infolge der Abrundung bei Witte nicht genau sein, da diese bis zu zehn Hundertsteln Raum läßt. Hat z. B. die Bande 2363,30 bei Witte den Wert 2363,6, so kann diese Zahl sowohl aus 2363,55, wie auch

aus 2363,64 und sämtlichen dazwischen befindlichen Werten entstanden sein. — Wie weit die bei den einzelnen Banden von Witte aufgeführten zweiten Dezimalstellen Anspruch auf Genauigkeit machen können, wage ich nicht zu beurteilen. Nach den eigenen Angaben von Witte entspricht das Teilintervall von 0,1 mm des von ihm benutzten Maßstabes etwa 1 A.-E. Demnach müßte er noch Tausendstel eines Millimeters unter der Lupe mit seinem Maßstabe haben bestimmen können.

Die Bande 2568,18 kann man zwei verschiedenen Banden von Witte gleichsetzen. Die Abweichungen der Einzelwerte um ±0,12 vom Mittelwerte lassen darauf schließen, daß beide Banden bei den verschiedenen Messungen beobachtet sind. Eine Trennung ist jedoch nicht möglich.

Weiter führe ich die von Grebe am Gitter ermittelten Zahlen an, da ich sie bei der Besprechung der Gesetzmäßigkeiten benutzen werde.

Merkwürdigerweise haben sich bei der Bande 2421,42, sowie bei 2466,79 auf den verschiedenen Platten verschiedene Werte ergeben, die jeweils unter sich nur ganz unerheblich voneinander abweichen. So habe ich bei 2421,42 bei vier Messungen einer Platte einen Mittelwert von 2421,32 erhalten, der nur um ±0,03 von den Einzelmessungen abweicht, bei einer anderen Platte als Mittel 2421,56 mit einer Abweichung von nur ±0,01 von den Einzelwerten. Trotzdem glaubte ich aus den gesamten Messungen das Mittel nehmen zu müssen; denn ich finde für eine solche Verschiedenheit zwischen den einzelnen Aufnahmen keine Erklärung, die im Spektrum selbst begründet sein könnte.

Struktur.

Bei der Betrachtung des Spektrums fällt als erstes die Gliederung in mehrere Gruppen auf, deren Einzelbanden sich den scharf ausgeprägten Kanten anreihen. Die auffälligen Intensitätsverschiedenheiten der Einzelbanden, sowie ein stufenweises Nachlassen der Intensität homologer Glieder in den Gruppen nach dem kurzwelligen Teil hin lassen das Bild fast perspektivisch erscheinen: Aus den im Vordergrund gelegenen Köpfen wachsen die Gruppen in die Tiefe. Dabei scheint jede einzelne Bande infolge wachsender Absorption den räumlichen Eindruck zu erhöhen.

Die Absorption setzt gewöhnlich an einer Kante ein, die bei einzelnen Banden scharf ausgeprägt ist (z. B. bei 2589,12; 2599,94). Bei anderen dagegen erscheint diese Kante verschwommen. Besonders unscharfe Bandenanfänge sind in der Tabelle durch „unscharf" gekennzeichnet. — Von diesen Kanten erstreckt sich die Absorption der einzelnen Banden nach dem langwelligen Teil in recht verschiedener Ausdehnung. Die breitesten Banden sind gleichzeitig die hellsten in den einzelnen Gruppen. Dadurch werden sie erst recht auffällig. Andere sind so schmal, daß sie nicht viel breiter als Eisenlinien erscheinen. — Die Absorptionsbanden laufen im allgemeinen in einen Schatten aus, in dem die Absorptionsintensität stetig abnimmt. Die Stärke dieses Intensitätsabfalles scheint sich nach der Breite der Bande zu richten: So zeigt sich bei ganz schmaler Absorption nur geringe Abschattierung. Zuweilen findet man auch an dieser Seite scharfe Grenzen. Folgt auf diese in geringem Abstande eine neue Absorption, so kann der dazwischen liegende, nicht absorbierte Teil den Charakter einer beiderseits scharf begrenzten „Linie" annehmen (z. B. zwischen den Absorptionsstreifen 2455,98 und 2457,00 und zwischen 2512,88 und 2513,95). — Bei einzelnen besonders weit ausgedehnten Absorptionsstreifen gewinnt man den Eindruck, als ob sie in benachbarte Absorptionsgebiete übergriffen, als ob also eine Überlagerung zweier Banden stattfände, so bei einzelnen der später zu erläuternden „Vorbanden".

Nach Witte „scheinen die Einzelbanden aus einer einzigen engen Linie zu bestehen . . . . und einem Schatten, der aber eine weit geringere Intensität hat als die Kantenlinien und nicht kontinuierlich mit ihr verschmilzt." Diese Erscheinung kommt in meinen Aufnahmen nicht zum Ausdruck. Bei einigen Einzelbanden zeigt allerdings die Kante eine bedeutend größere Intensität als der ihr anhaftende „Schatten". Aber der Übergang ist kontinuierlich, wenn auch das Intensitätsabschwellen hier schneller stattfindet als in dem Schatten selbst.

Die „diffuse Absorption" von der Witte spricht, findet sich auch in einem Spektrum. Diese ist besonders deutlich in den mittleren Partien (um $\lambda = 2500$).

Durch solches Aussehen der Banden wird naturgemäß die Meßgenauigkeit erheblich beeinträchtigt. Scharfe Absorptionsgrenzen sind nur in geringer Anzahl zu messen. Bei den anderen wird

eben die Lage der verschwommenen Kanten bestimmt. Diese ist jedoch auch für denselben Beobachter zu verschiedenen Zeiten keineswegs als festliegend zu betrachten. Die Hoffnung, daß sich bei größerer Dispersiön ein „exakteres“ Untersuchungsmaterial gewinnen ließe, wird dadurch zunichte gemacht. Bei einer weiteren Steigerung der Dispersion würde die Abschattierung noch breiter und dadurch eine eindeutige Lagebestimmung noch mehr erschwert. Deshalb dürften, was ich schon hier erwähnen möchte, die von Witte ermittelten Wellenlängen als die genauesten zu gelten haben. Ja, ich möchte fast behaupten, daß sie einen geradezu erstaunlichen Grad von Genauigkeit erreichen. Die vorzügliche Schärfe seiner Aufnahme hat ihm wohl eine wesentliche Hilfe geboten.

Nach Erkennung dieser Tatsache kann das Ziel der vorliegenden Arbeit nur das sein, eine Bestätigung der Werte von Witte und eine etwaige Erweiterung seiner Gesetzmäßigkeiten zu bringen, soweit die größere Dispersion solche ermöglicht.

Diese Bestätigung ist darin zu erblicken, daß die Wellenlängen der scharf begrenzten Banden keinen Unterschied von den Witteschen Werten aufweisen. Sonst treten im allgemeinen nur Abweichungen auf, die sich aus den dargelegten Momenten heraus hinreichend erklären lassen.

Daß bei Messungen solcher verschwommenen Banden die absolute Fehlergrenze ziemlich weit sein kann, glaube ich trotzdem annehmen zu dürfen, trotz aller Übereinstimmung der Einzelwerte, trotz der Bestätigung der Messungen von Witte. Solche nicht festzulegenden Fehler werden umso unwahrscheinlicher, je mehr neue Messungen die gleichen Resultate bringen.

Bevor ich durch Vergleich mit den von Witte aufgestellten Gesetzmäßigkeiten mein Spektrum zergliedere, mögen die Grebeschen Regeln kurz erläutert werden, da sie Anlaß zur Definition der gebrauchten Begriffe gegeben haben.

Grebe (8) ordnet sein ganzes Material bis auf einen kleinen Rest in ein Schema ein. Im folgenden sei es wiedergegeben, jedoch so, daß die von Grebe mit Wellenlängen benannten Banden, hier mit ihren von mir ermittelten Schwingungszahlen angeführt, und die Grebeschen Schwingungszahlen in Klammern hinzugefügt wurden. — An den mit + bezeichneten Stellen habe ich keine Banden messen können.

						3977,81 (3971,7)		
		+ (3800,0)				+ (3989,9)		
			3821,99 (3808,9)					
		3813,14 (3815,2)		3904,95 (3903,3)		4001,86 (4005,9)		
			3837,49 (3824,5)		3914,34 (3918,3)			
+ (3718,9)		3829,96 (3822,4)		3922,17 (3925,7)		4021,12 (4024,6)	4098,24 (4102,1)	
	+ (3725,7)		3853,44 (3840,4)		3929,48 (3933,3)			4129,99 (4134,6)
3733,26 (3735,7)		3846,24 (3849,4)		3938,60 (3942,9)		4037,94 (4041,2)	4117,87 (4122,3)	
	+ (3742,8)		+ (3856,7)		3945,70 (3949,3)			4149,23 (4152,3)
3749,10 A(3751,1)		3862,32 A(3865,5)		3954,67 A (3958,8)		4056,99 (4060,2)	4138,99 A (4142,1)	
	+ (3761,9)		+ (3873,1)		3964,96 (3968,1)			
3762,79 (3764,7)		+ (3880,9)		+ (3975,3)		4071,70 (4075,0)		
	+ (3772,9)		+ (3890,2)		3979,49 (3983,4)			
+ (3779,0)		3893,81 (3897,9)		3990,52 (3994,6)		+ (4097,3)		
					3997,32 (4001,4)			
3793,90 (3795,9)		3909,72 (3913,1)		4006,17 (4010,1)				
					4014,51 (4018,8)			
				4026,31 (4030,5)				
			+ (3937,6)		4030,80 (4034,5)			
3825,85 (3827,9)								
					4049,95 (4053,3)			
3841,86 (3842,2)								

In diesen 9 Vertikalreihen stehen die Glieder der 1., 3., 5., 7. und 8. Reihe auf gleicher Zeile, ebenso die Glieder der 2., 4., 6. und 9. Reihe, und zwar diese zu den erstgenannten im Versatz. Die Gesetzmäßigkeit soll nach Grebe darin bestehen, daß die Differenzen zwischen den Gliedern der Vertikalreihen konstant bleiben und etwa 11 A-E für die Wellenlängen im ganzen Schema betragen. Bildet man außerdem die Differenzen zwischen den Wellenlängen der Glieder, die auf gleicher Höhe stehen, so sollen diese Differenzen

bei allen zusammengehörigen Gliedern zweier betrachteter Kolumnen konstant sein. So sollen z. B. sämtliche Glieder der 5. Vertikalreihe zu den auf gleicher Höhe stehenden Gliedern der 3. Reihe gleiche Differenzen zeigen. — Aus dem Schema geht hervor, daß beide Gesetze in diesem Umfange genaueren Messungen nicht standhalten können, wenn auch ihr Kern zweifellos als richtig anzusprechen ist und für begrenzte Teile des Schemas zutrifft. Die Querdifferenzen schwanken nämlich nach den Grebeschen Werten erheblich, z. B. zwischen den Gliedern der 3. und 5. Vertikalreihe zwischen 97,0 und 88,1 und die Differenzen zwischen vertikal aufeinanderfolgenden Gliedern bewegen sich zwischen 11,0 und 22,4. — Es muß naturgemäß die „augenfällige" Gesetzmäßigkeit, die zwischen den Zahlen der Wellenlängen zu beobachten war, bei Anwendung auf die Schwingungszahlen ihren Wert verlieren. — Zudem bringt das Übereinanderlagern der verschiedenen Reihen ziemlich große Schwierigkeiten bei der Trennung. Dadurch wird das Bild wenig klar.

Diese Anordnung gibt jedoch Witte Anlaß, seine „Längsserie" zu definieren als solche, die „sich durch die ganze Länge des Spektrums ersteckt". Dazu rechnet er die erste starke Bande jeder „Gruppe", wenn man unter diesen Begriff alle die Banden zusammenfaßt, die sich bei größerer Dichte des absorbierenden Dampfes an die Glieder der „Längsserie" anschließen. Auch die gleichen Glieder der Gruppen gehören nach Witte in Längsserien zusammen.

Vor Witte haben Kowalski und Banasinski im Spektrum des flüssigen Benzols solche Längsserien mit der konstanten Differenz 91 erkannt und deren 6 Hauptglieder zusammengefaßt zu

$$\frac{1}{\lambda} = 3852 + 91\,n\,(n = 0, 1, \ldots 5).$$

In meinen Spektrogrammen prüfte ich zuerst die von Witte aufgestellte Gesetzmäßigkeit der Längsserie. Nach meinen Werten ergibt sich:

$\frac{1}{\lambda}$:	4231,02		4138,99		4047,24		3954,67		3862,32
	5		7		8		9		10
Diff.:		92,03		91,75		92,57		92,35	

Die Übereinstimmung der Differenzen ist nicht so groß wie bei Witte, der einschließlich seines weiteren Gliedes 4322,9 folgende Unterschiede findet:

4322,9		4230,9		4138,9		4046,9		3954,7		3862,4
4		6		8		9		10		8
	92,0		92,0		92,0		92,2		92,3	

Vielleicht erklärt sich diese Verschiedenheit zum Teil durch die Angabe der zweiten Dezimalstellen in den Wellenlängen und Schwingungszahlen. Der Unterschied von 92,3 zu 92,35 in der letzten Differenz entspricht z. B. einem Wellenlängenunterschied von nur 0,03 A-E, der durch Abrundung in den Witteschen Rechnungen vielleicht erst hineingekommen ist.

Das Wachsen der Differenzen zwischen den letzten Gliedern ist merkwürdig. Gerade auf eine Klärung dieser Unregelmäßigkeit habe ich ein besonderes Augenmerk gerichtet. Aber wiederholte Messungen haben die Richtigkeit bestätigt.

Nehme ich die nächst auffälligen Banden einer jeden Gruppe, so sind diese:

Schulz: $\frac{1}{\lambda}$	4215,13 (1)	4122,78 (6)	4030,80 (7)	3938,60 (8)	3846,24 (10)
Diff.:	92,35	91,98	92,20	92,36	
Witte: $\frac{1}{\lambda}$	4215,0 (3)	4123,0 (5)	4031,0 (6)	3938,7 (7)	3846,4 (6)
Diff.:	92,0	92,0	92,3	92,3	

Hier muß berücksichtigt werden, daß die Bande 4215,13 — wie schon in der Tabelle vermerkt — nicht den gleichen Anspruch auf Genauigkeit machen kann wie die anderen Banden.

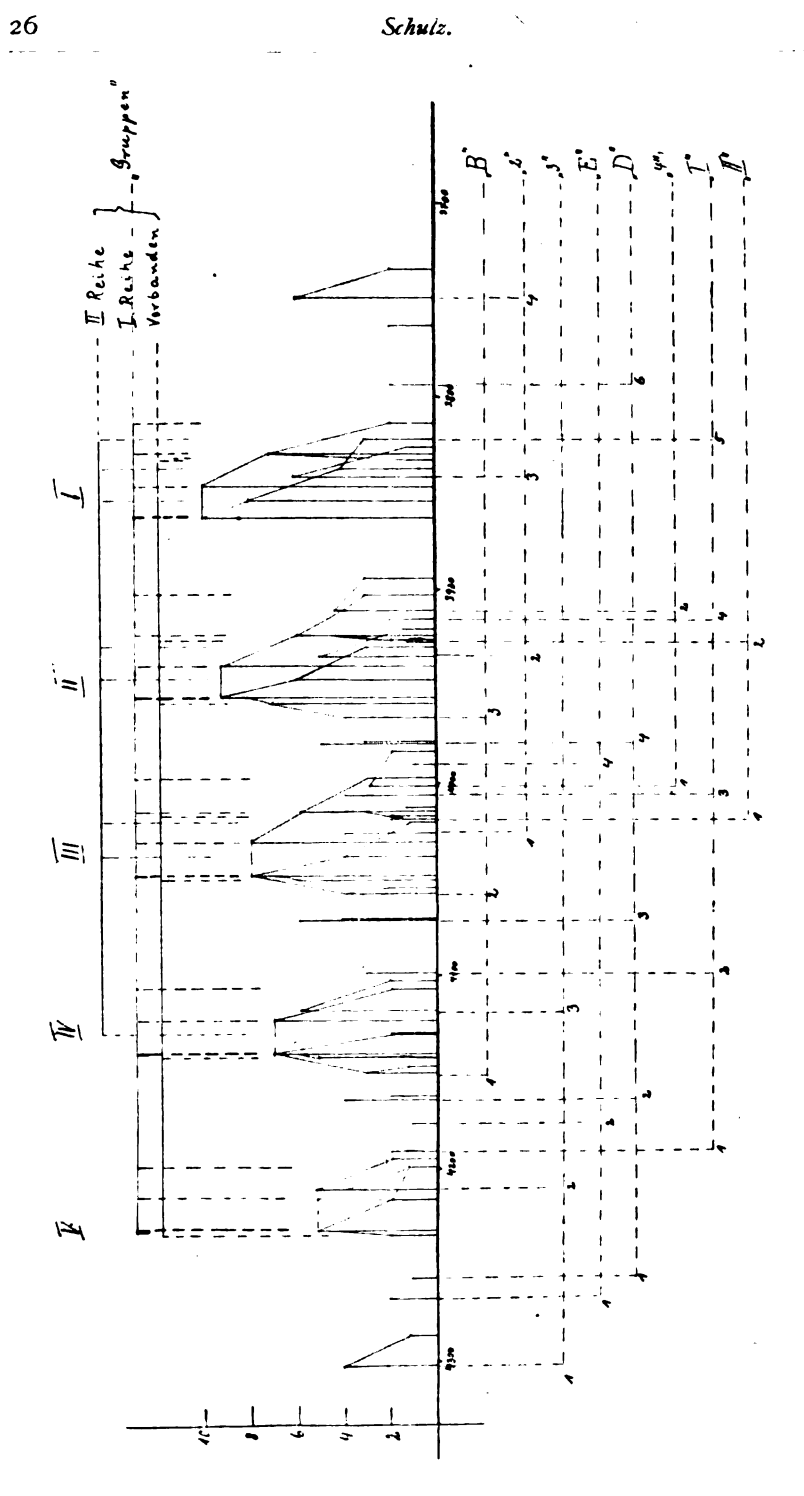
Mit diesen beiden Längsserien hätte man, wenn man sie ineinanderfügt, die beiden Hauptglieder jeder Gruppe mit einer Differenz der Schwingungszahlen von:

Schulz:	15,89	16,21	16,44	16,07	16,08
Witte:	15,9	15,9	15,9	16,0	16,0

Durch Verfolgung dieser Differenz zu weiteren Gliedern erhält man einen Teil der Gruppen, der 4 Banden mit gleichmäßig fallender Intensität verbindet. Für diesen zusammenhängenden Teil in jeder Gruppe benutzte ich den Begriff „Reihe". Sie ist also dadurch definiert, daß sie in den Gruppen die Glieder mit gleichen Querdifferenzen — hier etwa 16 — umfaßt. — Auffällig ist die abweichende Intensität der Bande 4215,13, die das gleichmäßige Bild stört.[1]) In der ersten und zweiten Gruppe sind die Reihen unvollständig durch Fehlen des 4., des schwächsten Gliedes.

Zwischen die Banden dieser Reihen lagert sich in konstantem Abstande jeweils eine neue Reihe, die nach Witte 3 Glieder, nach

[1]) In der Figur habe ich bei dieser Bande gestrichelt angegeben, wie das Bild bei gleichbleibendem Intensitätsabfall aussehen würde.


II Reihe
I Reihe
Verbanden
„Gruppen"
I
II
III
IV
V
B'
E'
D'
T'

meinen Messungen 0, 1, 2, 2 und 3 Glieder umfaßt. Es sind dies folgende: (die eingeklammerten Zahlen geben die Werte von Witte an):

4129,81	4037,94	3945,70	3853,44
2	4	6	8
(4129,7)	(4037,8)	(3945,6)	(3853,3)
3	4	5	5
—	16,82	16,22	15,95
(16,4)	(16,3)	(16,1)	(16,0)
—	4021,12	3929,48	3837,49
	1	3	4
(4113,3)	(4021,5)	(3929,5)	(3837,3)
1	2	2	2
—	—	—	15,50
(15,2)	(16,3)	(16,6)	(16,8)
—	—	—	3821,99
			2
(4098,1)	(4005,2)	(3912,9)	(3820,5)
3	0	1	1

Bei einem Vergleich mit den Witteschen Banden fällt der Unterschied in der Intensität auf, den die Banden 4122,78, 3938,60, 4030,80 und 3846,24, also die 2. Glieder der Hauptreihe in jeder Gruppe, zu den Intensitäten bei Witte zeigen. Mit Ausnahme der ersten Gruppe, die ich eben schon besprochen habe, weisen meine Spektren auf keiner Aufnahme einen Intensitätsabfall gegen die Gruppenkanten auf. — Mehrere Glieder sind mit Vorbanden versehen, das sind solche, die einzelnen Banden in ganz geringem Abstande mit schwächerer Intensität vorgelagert sind.

Vorbanden:	4233,68	91,85	4141,83	91,81	4049,95	92,27	3957,68
	2		5		6		7
	(4233,3)		(4141,4)		(4049,3)		(3957,4)
	3		4		4		4
Differenz:	2,66		2,84		2,71		3,01
zur	(2,4)		(2,5)		(2,4)		(2,7)
Hauptbande:	4231,02		4138,99		4047,24		3954,67
	5		7		8		9
	(4230,9)		(4138,9)		(4046,9)		(3954,7)

4017,29	92,16	3925,13	92,30	3832,83
2		2		1
(4017,3)		(3925,0)		(3833,1)
2		2		1
2,78		2,96		2,87
(3,0)		(3,0)		(3,4)
4014,51		3922,17		3829,96
4		6		7
(4014,3)		(3922,0)		(3829,7)

In dem Spektrum von Witte ist die Zahl der mit Vorbanden versehenen Glieder größer. Auch treten vielfach mehrere Vorbanden zugleich vor 1 Hauptbande auf. Ich habe neben meine Banden zum Vergleich nur die entsprechenden Werte von Witte herangezogen.

Außer bei der Gruppe V, deren Kante auch keine Vorbanden aufweist, werden die Kanten noch regelmäßig in etwas größerem Abstande von schwachen, vorangehenden Banden begleitet, deren Zahl bei Witte auch größer ist. („B" in der Übersichtsskizze des Spektrums).

1. Begleiter:	4149,23	92,24	4056,99	92,03	3964,96
	3		4		4
	(4149,1)		(4057,15)		(3965,1)
	3		3		3
Differenz:	3,21		3,14		—
	(3,3)		(3,15)		(3,3)
2. Begleiter:	4146,02	92,17	4053,85		—
	1		2		
	(4145,8)		(4054,0)		(3961,8)
	1		1		1
Gesamtdifferenz:	10,24		9,75		10,29
	(10,2)		(10,25)		(10,4)
Gruppenkante:	4138,99		4047,24		3954,67
	(4138,9)		(4046,9)		(3954,7)

Ich setze die Differenzen zwischen der Hauptbande und ihrem entferntesten Begleiter hinzu, da der schwächere Begleiter in der letzten angeführten Gruppe nicht zu erkennen ist. — Die Querdifferenz der Begleiter untereinander, sowie von der Hauptbande und die gleichen Intensitätsunterschiede kennzeichnen sie zur Genüge als homologe Gebilde.

Die so besprochenen Banden, an die Kanten der Hauptbande angelagert, bilden die Hauptsäulen des Spektrums. Zusammengefaßt stellen sie sich in nachstehenden Gruppen dar.

Durch diese Gruppen wird der Grund zum Benzolspektrum gelegt. Aus der Übersichtsskizze treten sie deutlich heraus.

Außerdem liegen nach Witte „ein zweites, ähnliches Spektrum von weit geringerer Intensität weiter nach längeren Wellen, beginnend mit $\frac{1}{\lambda} = 3749,5$ und ein drittes, mit $\frac{1}{\lambda} = 4117,7$" anfangend.

V.	IV.	III.	II.	I.	Gruppe
—	4149,23 3	4056,99 4	3964,96 4	—	Begleiter
—	4146,02 1	4053,85 2	—	—	
4233,68 2	4141,83 5	4049,95 6	3957,68 7	—	Vorbanden
4231,02 5	4138,99 7	4047,24 8	3954,67 9	3862,32 10	I. Reihe
—	4129,81 2	4037,94 4	3945,70 6	3853,44 8	II. Reihe
4215,13 1	4122,78 6	4030,80 8	3938,60 9	3846,24 10	
—	—	4021,12 1	3929,48 3	3837,49 4	
—	—	4017,29 2	3925,13 2	3832,83 1	Vorbanden
4198,79 1	4106,59 2	4014,51 4	3922,17 6	3829,96 7	
—	—	—	—	3821,99 2	
—	—	3997,32 3	3904,95 3	3813,14 2	

Von dem 2. Spektrum habe ich folgende Banden festlegen können („2“ in der Figur):

4026,31 4	92,21	3934,10 5	92,24	3841,86 6	92,76	3749,10 6
(4026,6) 3	(92,3)	(3934,3) 3	(92,4)	(3841,9) 4	(92,4)	(3749,5) 3
—		16,04 (16,2)		16,01 (16,1)		15,84 (16,0)
—		3918,06 1	92,21	3825,85 1	92,59	3733,26 2
		(3918,1) 1	(92,3)	(3825,8) 2	(92,3)	(3733,5) 2

Gleich der Erscheinung bei der Hauptserie tritt auch hier eine Steigerung der Seriendifferenzen zwischen den letzten Gliedern auf. Hierdurch wird die Ähnlichkeit mit dem Hauptspektrum, die durch die konstanten Querdifferenzen deutlich veranschaulicht wird, noch vergrößert.

Das 3. erwähnte Spektrum besteht aus den Gliedern („3“ in der Fig.):

4302,08 4	91,90	4210,18 5	92,31	4117,87 6
(4302,5) 5	(92,35)	(4210,15) 6	(92,45)	(4117,7) 5
15,96 (16,5)		16,47 (16,45)		16,11 (16,3)
4286,12 1	92,41	4193,71 2	91,95	4101,76 2
(4286,0) 2	(92,3)	(4193,7) 4	(92,3)	(4101,4) 2

Der gleichmäßige Intensitätsabfall ist auch diesen beiden Spektren eigentümlich. Dagegen lassen die wenig übereinstimmenden Differenzen keine so eindeutigen Schlüsse zu, wie bei den Hauptspektren.

Einer Einzelserie bei Witte fehlt in meinen Aufnahmen das erste Glied; ich glaube aber die Serie nach dem langwelligen Ende hin fortsetzen zu können durch Hinzufügung eines 5. Gliedes, während das 4. nicht zum Ausdruck kommt („E“ in der Figur):

—	4267,30	4175,70	—	3990,52
	2	1		1
(4359,1)	(4267,1)	(4175,2)		(3990,7)
2	3	2		1

—	91,60	185,18 = 2 × 92,59
(92,0)	(91,9)	(184,5 = 2 × 92,25)

Zum ersten Male wäre hier ein Sinken der Intensitätswerte nach der Richtung zu vermerken, die der bisherigen entgegengesetzt ist. Daß dem letzten Glied eine Berechtigung auf den Platz in dieser Serie zukommt, glaube ich, abgesehen davon, daß es sonst in keinen Zusammenhang zu bringen ist, aus der Differenz der Schwingungszahlen herleiten zu können.

Es bleibt noch eine Serie von Doublets zu erwähnen („D“ in der Figur):

4256,41	4163,81	4071,70	3979,49	—	3793,90
1	4	6	5		2
(4255,9)	(4163,8)	(4071,8)	(3979,6)		(3793,9)
2	4	4	3		1

92,60	92,11	92,21	185,59 = 2 × 92,80
(92,1)	(92,0)	(92,2)	(185,7 = 2 × 92,85)

—	2,32	1,70	1,68
(1,7)	(1,6)	(1,8)	(2,1)

—	4161,49	4070,00	3977,81
	2	4	3
(4254,2)	(4162,2)	(4070,0)	(3977,5)
2	4	4	3

—	91,49	92,19
(92,0)	(92,2)	(92,5)

Der Wert der Bande 4161,49 scheint zu niedrig zu sein. Sowohl die Querdifferenz von 2,32 wie die Längsdifferenz von 91,49 weicht nicht unerheblich von den anderen Differenzen ab. Als einer „unscharfen“ Bande habe ich ihre Lage nicht genauer ermitteln können.

Für das Glied 3793,90 finde ich bei Witte weder im Text eine Erwähnung noch in der Zeichnung eine Verwendung. Nach

meinen Messungen könnte es auf Grund seiner Differenz von 185,59 von der stärkeren Bande 3979,49 des 4. Doublets als hierher gehörig betrachtet werden. Es fehlte dann das 5. Glied dieser Serie. Dieses würde in den Raum vor die stärkste Gruppe (3862,32) fallen. Dieser Raum scheint merkwürdigerweise durch die Absorption garnicht berührt zu werden. Vorbanden und Begleiter bleiben aus, und in dieser Serie vermißt man das betreffende Glied. Anscheinend kommt diesem Gebiet eine besondere Bedeutung zu.

Die Intensitätskurve, sowie das Steigen der Differenzen dieser Doubletserie schließt sich, abgesehen von den hinzugefügten Gliedern, den Witteschen Angaben an. Verschieden von Witte ist dagegen der deutliche Intensitätsunterschied zwischen den beiden Teilen eines jeden Doublets. Dadurch könnte die Berechtigung der Anwendung des Ausdrucks „Doublet" auf diese Linienpaare in Zweifel gesetzt werden.

In der Zeichnung von Witte erscheint die Bande 4190,1 (3) verbunden mit 4177,4 (1); die ihr im Abstande von 91,8 vorausgehende 4281,9 mitten in der dritten Gruppe des dritten Teilspektrums; die in der Längsserie ihr mit der Differenz von 92,0 nachfolgende Bande 4098,1 (3) wieder isoliert; desgleichen mit 92,0 folgend 4006,1 (2); und als letzte Glieder im Abstande 91,5 die Bande 3914,6 (1) und nach 92,2 Differenz die Bande 3822,4 (1). Eine solche verschiedene Bewertung vermutlich zusammengehöriger Banden erscheint mir nicht berechtigt. Sollten sie, wie die letzten Glieder, als Begleiter oder dergleichen anzusehen sein, so liegt kein erkennbarer Anlaß vor, dem Glied 4190,1 eine Sonderrolle zuzuweisen. Die Regellosigkeit gibt sich aus der Zeichnung durch Vergleich der 3 ersten Gruppen des 3. Teilspektrums leicht zu erkennen. Dabei vermißt man auch die Verbindung von 4117,7 mit 4101,4 die nach den Ausführungen als zusammengehörig zu betrachten sind.

Ein weiteres Teilspektrum:

4094,2 2	92,0	4002,2 3	92,3	3909,9 3
		15,9		15,9
		3986,3 1	92,3	3894,0 2
		0,8		0,7
4077,9 1	92,4	3985,5 1	92,2	3893,3 2

das sich durch die merkwürdige Duplizität der beiden Endglieder der nach Rot hin gelagerten Gruppen kennzeichnet, findet in den Besprechungen keine Erwähnung, trotzdem es in der Zeichnung gleich den anderen „herausgehoben“ ist.

Ich glaube, auf diese Unstimmigkeiten hinweisen zu müssen, weil ein Teil der angeführten Banden sich mit anderen zu selbstständigen Einzelserien zusammenfügen lassen.

Das zuletzt erwähnte Teilspektrum findet sich auch in meinen Aufnahmen („4“ in der Figur), wenn die einzelnen Glieder auch nicht vollständig erscheinen. Die ersten Glieder der beiden Serien fehlen, von den Doppelbanden konnte ich nur je eine feststellen. Der Wert der letzten Bande 3893,81 liegt fast genau in der Mitte der beiden von Witte angeführten. Wie schon in der Tabelle vermerkt, ist es fraglich, welcher von beiden sie entspricht.

Dieses Teilspektrum hat bei mir folgende Struktur:

4001,86	92,14	3909,72
3		4
16,33		15,91
3985,53	91,72	3893,81
2		3

So weit ließe sich der Vergleich mit den Gesetzmäßigkeiten durchführen, die bei Witte im Text und in der Zeichnung zum Ausdruck kommen. — Außer diesen lassen sich jedoch noch weitere Beziehungen festlegen.

Zieht man die besprochene Bande 4190,1 heran, die in meinen Messungen den Wert 4189,98 annimmt, und sucht mit der Seriendifferenz von etwa 92 ihr. verwandte Glieder, so ergibt sich eine Serie („I“ in der Figur):

4189,98		4098,24		4006,17		3914,34		3821,99
2		3		4		2		3
(4190,1)		(4098,1)		(4006,1)		(3914,6)		(3822,4)
3		3		2		1		1
	91,74		92,07		91,83		92,35	
	(92,0)		(92,0)		(91,5)		(92,5)	

Bei dem letzten Glied kann man im Zweifel sein, ob es hier seinen Platz findet oder in der an jener Stelle überlagernden Gruppe des Hauptspektrums. Bei Witte findet sich dort noch die eng benachbarte Bande 3820,5. — Der Gedanke, sie als Glieder der Hauptgruppe ansehen zu wollen, dürfte wohl abzulehnen sein, da sie Intensitäten aufweisen, die in dieser Gruppe auf die Harmonie sehr

störend wirken würden. Und diese Harmonie stellt ein Hauptmerkmal jener Gruppen dar.

Die beiden Banden

4019,28	92,40	3926,88
2		1

lassen sich durch ihre Differenz in Beziehung zueinander bringen und aus ihnen setzt sich eine weitere Serie zusammen („II" in der Figur). — Bei Witte findet man an diesen Stellen Doubletsserien, die sich nach der ultravioletten Seite durch ein weiteres Paar ergänzen. Darüber hinaus läßt sich noch eine Einzelbande hinzurechnen.

4203,7	92,5	4111,2	92,2	4019,0	92,2	3926,8
1		2		3		2
		1,8		1,7		1,8
		4109,4	92,1	4017,3	92,3	3925,0
		2		2		2

Als „Begleiter" kann man sie nicht auffassen, da man diesen Begriff nur auf die Banden anwendet, die „man vor den stärksten Banden sieht" und die vorliegenden Banden mitten in den Hauptgruppen auftreten. Ebensowenig sind sie anderweitig zu klassifizieren. Deshalb komme ich zu dem Schluß, sie als selbständige Serie anzusprechen.

Die jetzt noch restierenden drei Banden

4128,09	4012,39	3762,79
2	1	2

habe ich vergeblich einem der angeführten Systeme anzugliedern oder untereinander einzuordnen mich bemüht. Die Einzelstellung der letztgenannten 3762,79 wird auch von Witte betont. Zur Erklärung bleibt nur die Annahme, daß sie die stärksten Glieder von Serien vorstellen, deren weitere Banden infolge geringer Intensität nicht zum Ausdruck gekommen sind, falls sie nicht überhaupt Einzelglieder des Gesamtspektrums darstellen.

Folgerungen und Ergebnisse.

Wenn ich die gewonnenen Ergebnisse betrachte, so möchte ich das noch einmal hervorheben, daß Witte, der bislang das Benzolspektrum am feinsten zergliedert hat, an Aufnahmen gearbeitet hat, die bei kleiner Dispersion große Schärfe zeigten. Meinen, bei großer Dispersion gewonnenen Spektrogrammen mangelt dagegen die absolute Schärfe.

Das Mittel aus sämtlichen Längsdifferenzen beträgt 92,1. Dieses kann als maßgebend angesehen werden für die Zusammengehörig-

keit verschiedener Banden zu einer Längsserie. Liegen Längsserien so ineinander, daß die gleichwertigen Glieder eine Differenz von etwa 16 aufweisen, so bilden diese Glieder Reihen. Die Reihen bestimmen die Gruppen, die zusammengefaßt die einzelnen Teilspektra darstellen.

Die erwähnte Querdifferenz von etwa 16 innerhalb der Reihen bewegt sich zwischen 15,5 und 16,82. Ob sie regellos in diesem Gebiet die verschiedenen Werte annehmen oder nach bestimmten Gesetzen in einer Richtung wachsen, kann nicht einwandfrei gefolgert werden.

Ob sich weiter die Einzelserien bei einem Spektrum, das mit verbesserten technischen Hilfsmitteln hergestellt außer den von Witte gemessenen 164 Banden noch weitere zum Vorschein kommen ließe, durch solche neu auftretenden Banden auch zu weiteren Teilspektren mit Gruppen und Reihen ausdehnen würden, müßten weitere Untersuchungen zeigen.

Über die Erscheinungen der Absorption in ihrem Zusammenhang mit der Molekularkonstitution, sowie über ihren Ursprung läßt sich aus der vorliegenden Arbeit nichts wesentlich Neues folgern. Diese stellt eben eine erstmalige genaue Bestimmung des am großen Gitter hergestellten Benzolspektrums dar.

Allgemein möchte ich betonen, daß diese Arbeit keineswegs als Abschluß der Untersuchungen angesehen werden kann. Sie läßt manche der bisher aufgeworfenen Fragen offen und stellt andere zur Diskussion. Weitere Arbeiten können erst bei Ausnutzung von technisch weiter vervollkommneten Mitteln endgültigen Aufschluß über die fraglichen Probleme verschaffen. Aus der Erfahrung heraus glaube ich sagen zu können, daß das Resonanzinduktorium, das im Bonner Institut für diese Arbeiten gebraucht wird, ein zu hohes Potential in dem Schwingungskreise erzeugt, der dem Funken sein Licht gibt. Mit geringerer Spannung und größerer Intensität könnte eine bequemere Handhabung der Lichtquelle und eine Reduzierung der Belichtungszeiten erzielt werden, solange der „Konensche Funke" als Lichtquelle benutzt wird. Bei einer Steigerung der Lichtintensität würden stärkere Schwärzung der Aufnahmen erreicht und bei größerer Schicht und geringer Dichte des absorbierenden Dampfes vielleicht etwas genauere Messungen ermöglicht. Dabei könnten auch die von mir nicht beobachteten Banden festgelegt und verglichen, sowie ihre Beziehungen geprüft werden. Durch solche ergänzende und umfassendere Arbeiten würde weiteres Material

zur Erforschung der bei der Absorption wirksamen Kräfte, sowie des „innermolekularen Resonators" zusammengetragen werden können.

Herrn Geheimen Regierungsrat H. Kayser schulde ich besonderen Dank für die Anregung zu dieser Untersuchung, wie auch für das wohlwollende Interesse und die vielfachen Ratschläge, mit denen er die Arbeit begleitete und förderte.

Literaturnachweis.

1) Witte, Zur Struktur der ultravioletten Absorptionsspektren des Benzols und seiner Monoderivate. Zeitschr. f. wiss. Phot. **14.** 347ff. 1915.

2) Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, 483ff. 1905.

3) Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Wied. Ann. **61.** 363ff. 1897.

4) Friedrichs, Über Absorption von Dämpfen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 154. 1905.

5) Baly und Collie, Journ. chem. Soc. **87.** 1332. 1905.

6) Grebe, Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultravioletten. Zeitschr. f. wiss. Phot., **3.** 376. 1905.

7) Hartley, Phil. Trans. A 208, 475—528. 1908.

8) Grebe, Über ultraviolette Absorption des Benzols. Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 130—140. 1910.

9) Stark und Levy, Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von C-Atomen. III. Benzolbindung. Jahrb. f. Radioakt. und Elek. **10.** 179. 1913.

10) v. Kowalski und Banasinski, Über die Absorption des Lichtes in Lösungen des Benzols . . . . bei niedriger Temperatur. Krakauer Anzeiger A 1912. 416—435.

11) Strasser, Die ultraviolette Absorption einiger Monoderivate des Benzols. Zeitschr. f. wiss. Phot. **14.** 281ff. 1915.

12) Herrmann, Die ultraviolette Absorption von Pyridin, α-Picolin, β-Picolin und Piperidin. Dissertation, Bonn 1919.

13) Pretz, Die ultraviolette Absorption einiger Diderivate des Benzols. Dissertation, Bonn 1915.

14) Sebastian, Ultraviolet Absorption Spektra. Phys. Rev. (2) **6.** 498 bis 499. 1915.

14a) Fortschritte der Physik **2.** 360. 1915.

15) Kasperowicz, Der Al-Funken im Wasser als Strahlungsquelle für Ultraviolett. Schweiz. E. T. Z. **16.** 146—147. 1919.

15a) Beiblätter zu den Ann. d. Phys. **43.** Heft 16. 614—615. 1919.

16) Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. I, § 450.

17) Ebenda: §§ 445—448.

18) Konen, Ann. d. Phys. **9.** 742 ff.

19) Kemp, Die ultravioletten Bandenspektren einiger Diderivate des Benzols. Dissertation, Bonn 1916.

20) Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I. § 567 ff.

Über Größe und Empfindlichkeit der Körner in photographischen Emulsionen.

Von

The Svedberg.

Mit 5 Figuren.

Die Schicht einer gewöhnlichen photographischen Platte ist ein sehr kompliziertes System und es ist deshalb nur wenig erstaunlich, daß die Bemühungen, eine widerspruchsfreie Theorie des photographischen Bildes zu schaffen, die ausschließlich auf Versuchen mit solchen Schichten fußen, nicht völlig erfolgreich waren. Es ist vielmehr notwendig, das Problem in einzelne Teile zu zergliedern, die unabhängig von einander studiert werden können.

So ist es für die richtige Deutung der Schwärzungskurve notwendig, die eigenartige Struktur der Schicht in Erwägung zu ziehen. Bei den bisherigen quantitativen Untersuchungen über die photochemischen Vorgänge in den Platten wurde im allgemeinen die Schicht als Ganzes in Betracht gezogen. Infolge der Inhomogenität der photographischen Emulsionen muß ein solches Verfahren schon a priori als bedenklich gelten und diese Bedenken werden durch die bei der Herstellung von photographischen Emulsionen gemachten Erfahrungen noch weiter begründet. Ein tieferes Eindringen in den Mechanismus der photographischen Bilderzeugung erfordert deshalb unbedingt die Kenntnis von dem Zusamenhang zwischen der Lichtempfindlichkeit und den übrigen Eigenschaften des einzelnen Korns.

Einer der auffälligsten und wichtigsten der Parameter, welche die Eigenschaften der Platten bestimmen, ist die Korngröße, und ich betrachte es als eine der ersten Aufgaben, den Zusammenhang zwischen Korngröße und Lichtempfindlichkeit klarzulegen. Es ist ja eine altbekannte Tatsache, daß grobkörnige Emulsionen im allgemeinen lichtempfindlicher sind als feinkörnige, ob jedoch ein direkter Zusammenhang zwischen Korngröße und Empfindlichkeit existiert, ist nicht mit Sicherheit festgestellt.[1] Eine Antwort auf diese wichtige Frage kann nur durch statistische Messungen der Empfindlichkeit der einzelnen Größenklassen der Körner innerhalb einer und derselben Emulsion gegeben werden.

[1] Vgl. J. M. Eder, Handb. d. Photogr. III. 62. Halle 1902.

In bezug auf die Gültigkeit des Schwärzungsgesetzes sind vier Fälle zu berücksichtigen:

1. Jedes Einzelkorn gehorcht dem Schwärzungsgesetz der Platte.
2. Jeder Klasse von annähernd gleichgroßen Körnern innerhalb der Schicht ist eine bestimmte Schwärzungskurve zuzuordnen.
3. Nur eine ungleichkörnige Emulsion gehorcht dem Schwärzungsgesetz.
4. Die durch das Schwärzungsgesetz ausgedrückte Beziehung zwischen Belichtung und Schwärzung ist eine Folge der Inhomogenität des photochemischen Lichtfeldes innerhalb der photographischen Schicht.

Schon aus qualitativen Versuchen von Lüppo-Cramer[1]), W. Scheffer[2]) und anderen mit sehr dünn gegossenen Schichten ist zu schließen, daß die eigentümliche Form der Schwärzungskurve nur zum Teil auf das Konto der Inhomogenität des Lichtfeldes in der Schicht zu schreiben ist, und daß auch für die dünnen Schichten ein ähnliches Schwärzungsgesetz, wie das für gewöhnliche Platten gefundene, gültig ist.

Um diese Behauptung noch besser zu begründen, habe ich folgende Messung ausgeführt. Ein Viertel einer Platte, „Agfa Special", wurde in einer Schale mit 37,5 ccm 0,5 $^0/_0$ Gelatine übergossen, und auf einer elektrischen Heizplatte vorsichtig erwärmt. Von der so erhaltenen sehr verdünnten Emulsion wurden 3 ccm auf eine reine, mit verdünnter Wasserglaslösung in üblicher Weise präparierte Glasplatte 9×12 cm gegossen und auf dem Nivelliergestell eintrocknen gelassen. Der mittlere, sehr gleichförmige Teil dieser Platte wurde in quadratische Stücke 17×17 mm zerschnitten und diese Stücke einzeln belichtet. Als Lichtquelle diente eine Mattglasscheibe, die von einer 4 Volt Metalldrahtlampe beleuchtet war. Die Lampe brannte bei 3,50 Volt konstanter Spannung. Die Belichtungen führte ich in konstantem Abstande von etwa 30 cm von der Mattscheibe aus. Lampe und Mattscheibe waren in einem lichtdichten Kasten eingebaut, der eine Öffnung besaß, vor der ein Kompoundverschluß mit 30 mm Blendendurchmesser montiert war. Die Geschwindigkeit des Verschlusses wurde durch Photographieren einer rotierenden Scheibe kontrolliert. Sämtliche Plättchen (auch ein unbelichtetes) wurden zusammen entwickelt und zwar während 10 Min. bei 20° C mit $^1/_{10}$ molar Eisenoxalat:

[1]) Photographische Probleme. Halle 1907.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 14. 489. 1908.

A) $FeSO_4 + 7H_2O$ 278 g pro Liter + 15 Tropfen konz. H_2SO_4.
B) $K_2C_2O_4 + H_2O$ 184 g pro Liter.

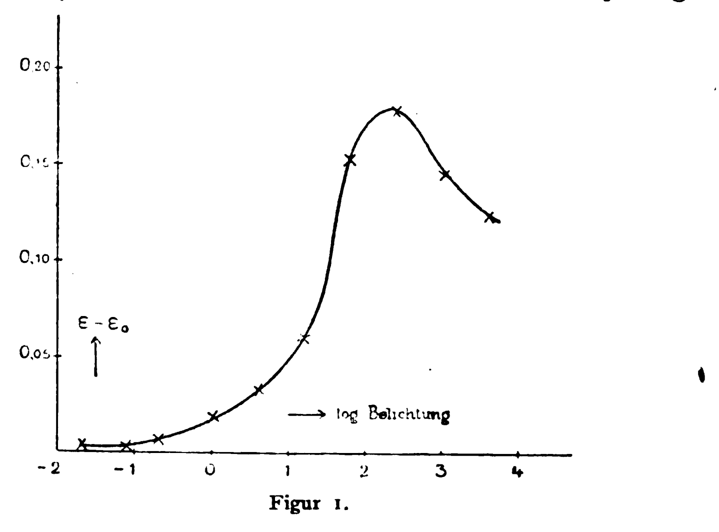
5 ccm A + 45 ccm B für eine Entwicklung.

Fixiert wurde mit 1 Teil Natriumtiosulfat + 4 Teil Wasser. Die Schwärzungen wurden mit Hilfe eines König-Martensschen Photometers gemessen.

Tabelle 1.

Zeit der Belichtung in Sek.	Schwärzung (= Extinktionskoeffizient ε)	
	Totale Schwärzung	Schwärzung nach Abzug des Schleiers
0	0,105 (= ε_0)	0
0,02	0,109	0,004
0,08	0,109	0,004
0,2	0,112	0,007
1	0,124	0,019
4	0,138	0,033
16	0,165	0,060
64	0,258	0,153
256	0,283	0,178
1024	0,250	0,145
4096	0,229	0,124

In Tabelle 1 und Figur 1 ist das Resultat wiedergegeben. Man ersieht daraus, daß auch in diesem Falle, d. h. für eine photogra-



Figur 1.

phische Platte, welche mit Bromsilberkriställchen in einer einzigen Schicht bedeckt ist, die Beziehung zwischen Belichtung und Schwärzung durch eine der gewöhnlichen Schwärzungskurven für dicke

Schichten analoge Kurve wiedergegeben wird. Die vierte Frage ist also so zu beantworten, daß die Inhomogenität des Lichtfeldes innerhalb der Schicht die eigentümliche Form der Schwärzungskurve nicht erklärt.

Was die erste Frage betrifft — ob auch für das Einzelkorn das Schwärzungsgesetz gilt —, so gehen die Meinungen der Forscher weit auseinander. Einige meinen, daß mit steigender Belichtung die Entwickelbarkeit und also auch die „Schwärzung" des Einzelkorns zuerst kontinuierlich ansteigt, ein Maximum erreicht und dann wieder kontinuierlich abnimmt (Solarisation). Andere Forscher behaupten, daß (bei gegebenem Reduktionspotential) das einzelne Bromsilberkorn entweder entwickelbar — vollständig entwickelbar — oder nicht entwickelbar ist. So schreibt z. B. Trivelli[1]): „Das Zurückführen der Schwärzungskurve der Bromsilbergelatineplatte aut die des einzelnen Bromsilberkorns ist dadurch gerechtfertigt, daß dieses sich bei veränderter Exposition, soweit man es kontrollieren kann, vollkommen wie die Bromsilbergelatineplatte verhält. Auch hier nimmt die Entwicklungsfähigkeit bis zu einem Maximum zu, um in dem Gebiete der Solarisation wieder abzunehmen." Nach W. Scheffers mikrophotographischen Untersuchungen[2]), bei denen nicht sehr ungleichkörnige Emulsionen zur Verwendung kamen, ist „bei der kurz und bei der lange belichteten Platte der Unterschied in der Durchschnittsgröße der Körner nur sehr gering". Die Schwärzung des Einzelkorns hat mit der Belichtung nicht zugenommen. Nur die Anzahl der Silberkörner wächst mit der Exposition. Dagegen findet Scheffer, „daß in der kurz entwickelten Schicht die Durchschnittsgröße der Körner erheblich kleiner ist, wie bei der lange entwickelten". Auch R. Abegg[3]) war der Meinung, daß „die Verschiedenheiten der Schwärzung an verschieden belichteten Stellen nicht durch Verschiedenheit der Korngröße, sondern lediglich der Kornzahl bedingt ist". Zu ganz anderen Ergebnissen ist V. Bellach gekommen. Er meint, „daß bei konstanter Entwicklungsdauer und variabler Belichtungszeit die Kornzahl in der Fläche der Schicht konstant bleibt; dagegen ändert sich die Größe des Silberkorns mit zunehmender Belichtung"[4]). Dieser Widerspruch wird durch die Untersuchungen

[1]) Jahrbuch d. Rad. 8. 353. 1911.

[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 14. 494. 1908.

[3]) Arch. f. wiss. Photogr. 1. 109. 1899.

[4]) Die Struktur der photographischen Negative. Diss. Marburg a. L. 1903; s. auch K. Schaum u. V. Bellach, Phys. Zeitschr. 4. 4; 177. 1902.

von S. E. Sheppard und C. E. K. Mees[1]) aufgeklärt. „Wenn γ, der Entwicklungsgrad, klein ist, so wächst die Korngröße mit der Exposition, mit zunehmender Entwicklungsdauer nimmt die Korngröße zu, bis sie bei γ_∞ unabhängig von der Exposition ist." Die Platten Bellachs waren, wie es aus seinen Angaben über die Entwicklung hervorgeht, nicht bis zur Erreichung des Grenzwertes entwickelt worden. Zum Teil sind Bellachs Resultate auch eine Folge des Zusammenwachsens der Silberkörner in den von ihm benutzten kornreichen Emulsionen. Wie Sheppard und Mees hervorheben, müssen für derartige Versuche verdünnte Emulsionen verwendet werden. Es scheint also, daß die Reduktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Reduzierbarkeit des Einzelkorns mit der Belichtung ansteigt.

In bezug auf die Solarisierbarkeit des Einzelkorns sind die Angaben Trivellis mit den experimentellen Befunden insofern in Einklang, daß die Solarisation der Platte natürlich von einer Solarisation des Einzelkorns herrührt, der Verlauf dieser Solarisation scheint aber, aus veröffentlichten Mikrophotographien zu beurteilen[2]), keineswegs der Schwärzungskurve der Platte zu folgen. Es scheint vielmehr, daß die Reduzierbarkeit des Einzelkorns bei einer gewissen Belichtung ziemlich plötzlich aufhört. In dieser Richtung äußert sich auch Lüppo-Cramer.[3]) Er ist der Ansicht, daß die Silberkörner des normalen und des solarisierten Bildes, „sich nicht der Größe nach, sondern lediglich der Zahl nach unterscheiden" und „daß die fortgesetzte Lichtwirkung, die Solarisation, tatsächlich die Reduktionsmöglichkeit des einzelnen Bromsilberkorns ganz aufhebt."

Der zweite und dritte der auf S. 37 erwähnten Fälle, gestalten sich nun unter Berücksichtigung des oben dargelegten Nichtzutreffens des ersten und vierten Falles folgendermaßen. Die Reduzierbarkeit eines Korns in einer gewissen Emulsion ist entweder durch die Größe desselben eindeutig bestimmt oder die Reduzierbarkeit gehorcht irgendeinem Verteilungsgesetz. Nach der letzteren Hypothese würde es auch für eine dünne Schicht aus gleichgroßen Körnern eine Schwärzungskurve geben, während nach der ersteren eine solche Schicht nur „unendlich harte Bilder" erzeugen würde,

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **3**. 357. 1905.

[2]) Siehe z. B. W. Scheffer, l. c. S. 493; Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, Halle 1907. S. 144.

[3]) l. c. S. 148.

indem für eine gewisse Belichtung sämtliche Körner plötzlich reduzierbar wären. Die Entscheidung zwischen diesen zwei Möglichkeiten ist nicht nur für die Photochemie, sondern auch für die praktische Photographie von erheblichem Interesse.

Was nun die experimentelle Behandlung dieser Frage betrifft, so liegt es am nächsten, eine Statistik der Silberkörner in bezug auf Größe für verschiedene Belichtungen bei maximaler Entwicklung aufzustellen. Wie schon oben hervorgehoben wurde, ist jedoch ein solches Verfahren infolge der verzweigten Beschaffenheit des reduzierten Korns auch bei sehr verdünnten Emulsionen nur für die allerniedrigsten Belichtungsstufen möglich. Ich habe deshalb den Kunstgriff eingeführt, daß die Zahl der nach einer gewissen Belichtung reduzierbaren Körner nicht direkt, sondern als Differenz zwischen der Gesamtzahl und der nicht reduzierbaren Zahl der Körner bestimmt wird. Zu diesem Zwecke wird zuerst eine Statistik für die Größe der Körner in der unbelichteten und entwickelten Emulsion aufgestellt, nachdem die Schicht mit einem Silberlösungsmittel behandelt worden ist. Die Empfindlichkeitsstatistik wird dann in analoger Weise aus der Verteilung der bei verschiedenen Belichtungen unreduzierbaren Körner gewonnen. Mit Hilfe dieser Daten können zwei wichtige Diagramme gezeichnet werden, nämlich einerseits die Kurven, welche die Beziehung zwischen Belichtung und prozentischer Zahl der reduzierbaren Körner für verschiedene Größenklassen der Teilchen wiedergeben, und andererseits die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen Korngröße und prozentischer Zahl der nach einer gewissen Belichtung reduzierbar gemachten Körner anzeigen. Der erstere Kurventypus ist eine Art Schwärzungskurve, denn die prozentliche Zahl der reduzierbaren Körner ist der Schwärzung proportional. Die Frage, ob innerhalb einer Emulsion gleichgroße Körner bei gleicher Belichtung reduzierbar werden, läßt sich mit Hilfe dieser Kurven beantworten. Der zweite Typus von Kurven gibt die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Teilchengröße an.

Bevor wir zur Beschreibung der Messungen übergehen, möchte ich noch einen Einwand, der möglicherweise gegen die soeben skizzierte Methode erhoben werden kann, etwas näher besprechen. Bei der Entwicklung eines reduzierbar gemachten Bromsilberkorns ist es von vornherein nicht ganz ausgeschlossen, daß Silberionen nicht nur von diesem Korn, sondern auch von benachbarten Bromsilberkörnern an dem entwickelbaren Korn zur Abscheidung ge-

langen können. Dies würde eine teilweise Auflösung der nicht reduzierbaren Körner bedeuten und somit einen Fehler in den von mir angestrebten Messungen. W. Scheffer[1]) hat sogar aus seinen Mikrophotographien den Schluß gezogen, daß diejenigen Bromsilberkörner, welche als Basis für die Silberabscheidung dienen — die entwickelbaren Körner —, nicht aufgelöst wurden, sondern daß Material für das Silberkorn von den nicht entwickelbaren Körnern geliefert wird, die dabei zum Teil aufgelöst werden. Diese sehr eigentümlichen Behauptungen beruhen jedoch wahrscheinlich auf fehlerhafter Deutung der Photographien. Denn daraus würde folgen, daß die größeren Bromsilberkörner, die nach Eder[2]) im allgemeinen lichtempfindlicher sind als die kleineren, in einer schwach beleuchteten, entwickelten und mit Silberauflösungsmitteln behandelten Emulsion prozentisch zugenommen hätten, meine unten angeführten Messungen zeigen aber, daß gerade das Gegenteil zutrifft. Die nichtreduzierbaren Körner können deshalb nur in geringem Grade aufgelöst werden. Wenn außerdem, wie bei meinen Versuchen, die Emulsion sehr verdünnt ist, und ein nur sehr wenig bromsilberlösender Entwickler, wie Eisenoxalat, verwendet wird, so dürfte die Fehlerquelle, welche in der teilweisen Auflösung der nichtreduzierbaren Körner steckt, die Messungsresultate nur sehr wenig beeinflussen.

Gehen wir jetzt zu den Messungen über. Die Operationen, welche dabei ausgeführt werden müssen, sind die folgenden:

1. Herstellung von hinreichend dünnen Schichten aus verdünnten Emulsionen.
2. Belichtung der Schichten.
3. Entwicklung.
4. Bestimmung der Häufigkeitsverteilung.

Die dünnen Schichten wurden in der auf S. 37 angegebenen Weise hergestellt und entwickelt. Die Auflösung des Silberkorns geschah im allgemeinen durch Baden in der bei Autochromplatten verwendeten sauren Kaliumpermanganatlösung

A) 1,5 g $KMnO_4$ B) 7,5 ccm konz. H_2SO_4
375 g H_2O 375 g H_2O.

Gleiche Teile von A und B wurden unmittelbar vor dem Gebrauch gemischt.

[1]) l. c.
[2]) l. c.

Bei einigen Versuchen wurde statt dessen folgendes Silberlösungsmittel verwendet:

5 g $K_2Cr_2O_7$
10 ccm konz. H_2SO_4
1000 ccm H_2O.

Das Gießen der sehr dünnen Schichten ist eine ziemlich heikle Aufgabe und erfordert einige Übung. Die Glasplatten müssen von guter Beschaffenheit sein (alte von der Schicht befreite photographische Platten sind nicht anwendbar) und mit Wasserglas richtig präpariert oder durch Abreiben mit Kieselguhr sorgfältig gereinigt sein, damit die sehr kleine Emulsionsmenge fließt und gleichmäßig die Platte bedeckt.

Der mühsamste Teil der Arbeit ist natürlich die Bestimmung der Häufigkeit der verschiedenen Körnergrößen in den Präparaten. In diesen Messungsreihen wurde dies folgenderweise ausgeführt. Von den Präparaten wurde unter Verwendung von Apochromatobjektiv 2 mm, n. Ap. 1,4 (Zeiß) und Kompensationsokular Nr. 8 (Zeiß) Mikrophotographien mit der linearen Vergr. 1000 hergestellt. Mit Hilfe eines Zeiß Tessars $f = 210$ mm stellte ich nach den Platten Papierkopien in 4facher Vergrößerung dar. Es wurde dabei natürlich nur der mittlere scharfe Teil der Platten (eine kreisrunde Fläche von 400 mm Durchmesser) verwendet. Von jedem Präparat wurden mehrere Aufnahmen gemacht, so daß ein statistisch einigermaßen hinreichendes Material gesammelt wurde. Die Papierbilder (lineare Vergrößerung 4000) wurden nun derart ausgemessen, daß für alle Teilchen, deren Bilder kreisrund waren, der Diameter, und für diejenigen mit polyedrischem Umriß die Oberfläche des Bildes mit Hilfe eines auf einer Glasplatte photographisch hergestellten Millimeternetzes ermittelt wurde. Für sämtliche Teilchenbilder wurden dann die Oberflächen berechnet und die Teilchen in vier Größenklassen eingeordnet.

Diese Methode hat den Nachteil, daß die allerkleinsten Teilchen sich der Beobachtung entziehen, und daß die Ausmessung der mikrophotographischen Bilder recht mühevoll ist, sie hat aber in ihrer Eigenschaft als Mikromethode den großen Vorteil, daß nur sehr kleine Emulsionsmengen erforderlich sind.

Es wurde außerdem ein Versuch gemacht, die Größenverteilung der Körner in der unbelichteten und unentwickelten Emulsion, von denen ja größere Mengen zur Verfügung standen, mit Hilfe

der von S. Odén[1]) ausgearbeiteten Sedimentationsmethode zu bestimmen.

Ein Vergleich mit den mikrophotographischen Messungen zeigte jedoch, daß die Teilchengrößen nach der Sedimentationsmethode zu klein ausfallen, wenn als spez. Gewicht der Teilchen dasjenige des reinen Bromsilbers eingesetzt wird. Dies beruht offenbar darauf, daß die Körner gelatinehaltig oder von Gelatine eingehüllt sind, was eine Herabsetzung des spez. Gewichtes verursacht. Wenn es auch vielleicht möglich wäre, eine diesbezügliche Korrektion einzuführen, so ist doch zu bemerken, daß diese Methode relativ große Emulsionsmengen erfordert und keinen Aufschluß von der Oberfläche der großen tafelförmigen Körner gibt. Eine Klassifikation nach der Oberfläche der Projektion der Körner auf eine zur größten Ausdehnung derselben parallelen Ebene, wie es bei der von mir benutzten mikrophotographischen Häufigkeitsbestimmung der Fall ist, scheint mir vom photographischen Standpunkt angemessener, als eine Klassifikation nach dem Äquivalentradius. Was ferner die Bestimmung der Häufigkeit der Körner in den sehr dünnen Schichten betrifft, so ist dies mit der Odénschen Apparatur praktisch unausführbar. Die auf einem Dutzend gewöhnlichen 9×12 Platten befindliche Emulsionsmenge repräsentiert etwa die kleinste Menge, die in Odéns Apparat zu registrieren ist. Diese Emulsion in der für die Belichtungsversuche verwendeten Verdünnung würde die gewaltige Plattenoberfläche von 6,5 m^2 einnehmen. Mit einer Modifikation des Odénschen Apparates, wie sie schon im hiesigen Institut von Dr. G. Börjeson für andere Zwecke verwendet wird, die nur 0,1 dieser Substanzmenge braucht, wäre die Sache wohl ausführbar, jedoch immer sehr schwierig. Denn das Gießen von so großen Platten, wie etwa 0,65 m^2, oder eine entsprechende große Zahl kleinerer in hinreichender Anzahl für eine Belichtungsreihe mit gleichmäßigen sehr dünnen Schichten, ist eine überaus heikle Aufgabe.

Die von mir bisher ausgeführten Häufigkeitsbestimmungen sind nur als vorläufig und mehr als eine Illustration der Methode, denn als endgültige Messungen zu betrachten.

Die Versuche mit positiver Lichtwirkung sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Belichtung geschah in der auf S. 37—38 angegebenen Weise.

[1]) Koll. Zeitschr. 18. 33. 1916.

Tabelle 2.

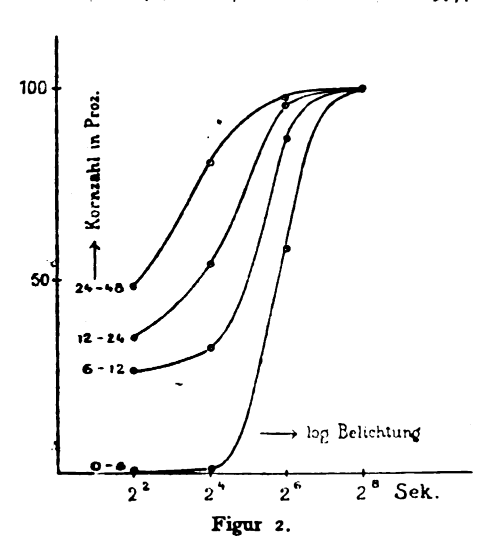
Emulsion „Agfa Special Nr. 3008“.

Projektion der Teilchenoberfläche auf der Ebene des Bildes in mm² mult. mit $16 \cdot 10^6$.	Anzahl nicht entwickelbarer Bromsilberkörner auf $3\pi \cdot 10^{-4}$ mm² nach einer Belichtung von				
	0 Sek.	4 Sek.	16 Sek.	64 Sek.	256 Sek.
0—6	801	796	794	330	0
6—12	310	228	211	40	0
12—24	131	85	60	6	0
24—48	35	18	7	1	0
	1277	1127	1072	377	0

Daraus kann man für jede Größenklasse der Teilchen die prozentuelle Anzahl der nach einer gewissen Belichtung entwickelbaren Teilchen berechnen. Diese Zahlen sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3.

Größenklasse	Prozentuelle Anzahl der entwickelbaren Körner nach einer Belichtung von			
	4 Sek.	16 Sek.	64 Sek.	256 Sek.
0—6	0,62	0,87	58,8	100
6—12	26,5	32,0	87,3	100
12—24	35,2	54,2	95,5	100
24—48	48,6	80,1	97,4	100

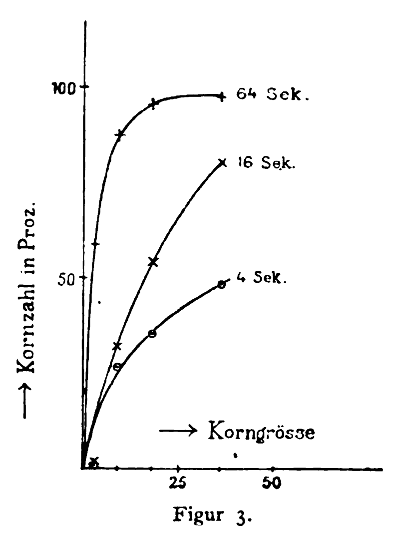


Figur 2.

In Figur 2 ist die Beziehung zwischen der prozentuellen Kornzahl und dem Logarithmus der Belichtung graphisch wiedergegeben.

Wir ersehen daraus, daß jeder Größenklasse eine bestimmte **S**-förmige Kurve zukommt, welche den gewöhnlichen Schwärzungskurven analog ist. Die Derivierte der prozentuellen Teilchenzahl nach der Belichtung hat für jede Größenklasse ein Maximum und der Wert dieses Maximums nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu. Die Lage des Maximums verschiebt sich mit abnehmender Teilchengröße gegen größere Belichtungen.

In Figur 3 ist die Beziehung zwischen prozentueller Kornzahl



Figur 3.

und Projektion der Kornoberfläche wiedergegeben. Diese Kurven sind von exponentiellem Typus.

Auch die negative Lichtwirkung, d. h. die Abnahme der Zahl der reduzierbaren Körner mit zunehmender Belichtung — im allgemeinen Solarisation genannt —, habe ich mit Hilfe der statistischen Methode studiert, bisher jedoch nur sehr unvollständig. Diese Versuche wurden viel später als diejenigen über positive Lichtwirkung ausgeführt und mußten deshalb mit einer Emulsion anderer Nummern angestellt werden. Die Größenverteilung der Körner war jedoch, wie die Messung zeigte, fast identisch. Als Lichtquelle diente eine Mattglasscheibe, die unter Zwischenschaltung eines Kondensors von einer Nernstlampe beleuchtet wurde. Der Abstand zwischen Mattscheibe und photographischer Platte betrug 558 mm. Die Entwicklung und die Entfernung des Silberkorns sowie die Bestimmung der Häufigkeit der verschiedenen Teilchengrößen geschah so wie bei den früheren Versuchen. Die Herstellung der Platten wurde

aber mit größerer Vorsicht vorgenommen. Die Auflösung der Emulsion wurde auf dem Wasserbade bei etwa 40° gemacht, und sowohl die Emulsion als die gegossenen Platten wurden auch vor dem roten Licht möglichst geschützt.

Die Messungen sind in Tabelle 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Emulsion „Agfa Special Nr. 4318".

Projektion der Teilchenoberfläche auf der Ebene des Bildes in mm² mult. mit 16 · 10⁶	Anzahl der Bromsilberkörner in der unentwickelt. Emulsion auf $\pi \cdot 10^{-4}$ mm²	Anzahl nicht entwickelbarer Bromsilberkörner auf $\pi \cdot 10^{-4}$ mm² nach einer Belichtung von				
		1 Sek.[1])	4 Sek.[1])	16 Sek.	64 Sek.	256 Sek.
0—6	439	9	10	52	147	235
6—12	182	14	19	89	171	175
12—48	89	11	13	64	88	82
	710	34	42	205	406	492

Tabelle 5.

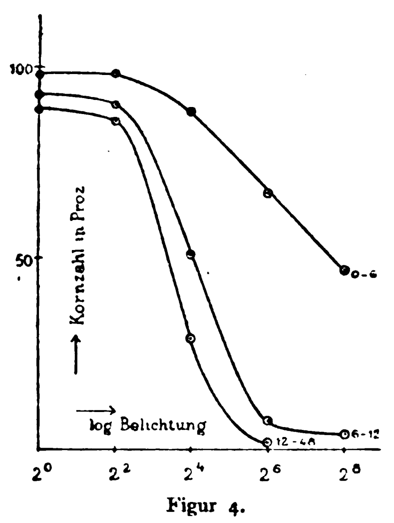
Größenklasse	Prozentuelle Anzahl der entwickelbaren Körner nach einer Belichtung von				
	1 Sek.	4 Sek.	16 Sek.	64 Sek.	256 Sek.
0—6	98	98	88	67	47
6—12	93	90	51	7	4
12—48	89	86	29	2	5

Diese Zahlen sind ja infolge der zu kleinen Anzahl der gemessenen Körner sehr ungenau, der allgemeine Verlauf der Beziehungen zwischen proz. Kornzahl einerseits und Belichtung bzw. Korngröße andererseits geht jedoch daraus deutlich hervor. In Figur 4 und 5 sind die diesbezüglichen Kurven gezeichnet.

Diese Kurven für negative Lichtwirkung stellen die Umkehrung der Kurven in Figur 2 und 3, d. h. die Kurven für positive Lichtwirkung dar. Die prozentuale Anzahl der in jeder Größenklasse entwickelbaren Körner nimmt also mit dem Logarithmus der Belichtung nach einer S-förmigen Kurve ab. Die Neigung der geradlinigen Teile dieser Kurven gegen die negative x-Achse ist am größten für die größten Teilchen. Bei den Kurven für positive Lichtwirkung war das Gegenteil der Fall. Die prozentuale Anzahl

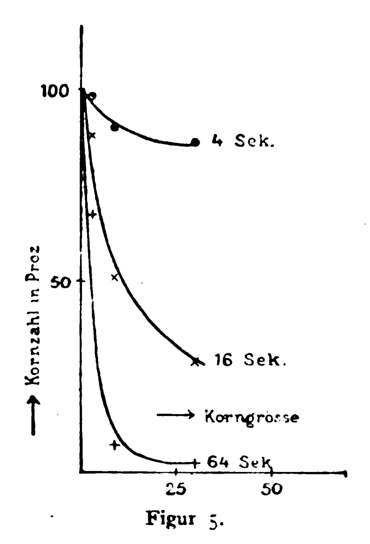
[1]) Mittel aus Bestimmungen an zwei Flächen von obengenannter Größe.

der nach einer gewissen Belichtung entwickelbaren Körner nimmt mit wachsender Korngröße nach einer Kurve von exponentiellem Typus ab.



Figur 4.

Um zu erfahren, ob die oben bei Belichtung gefundene größere Empfindlichkeit der größeren Körner auch bei der Exposition der



Figur 5.

Emulsion gegen andere Agenzien sich wiederfindet, habe ich einige orientierende Versuche mit Wasserstoffperoxyd sowie einige Messungen des „Schleiers“ gemacht.

Für die Versuche mit H_2O_2 wurde dieselbe Emulsion wie bei den Solarisationsversuchen verwendet. Die Platten wurden auch in ähnlicher Weise hergestellt, entwickelt und ausgemessen. Da die Statistik ziemlich klein war, begnüge ich mich mit der Einteilung der Körner in zwei Größenklassen.

Tabelle 6.

Emulsion „Agfa Special Nr. 4318".

Projektion der Teilchenoberfläche auf der Ebene des Bildes in mm² mult. mit $16 \cdot 10^6$.	Anzahl der nicht entwickelbaren Bromsilberkörner auf $\pi \cdot 10^{-4}$ mm² nach einer Exposition gegen die Dämpfe von 3 % H_2O_2 während	
	0 Min.	10 Min.
0—12	442	381
12—48	75	49

Zum Vergleich sei einer entsprechenden Tabelle des „Schleierkorns" der in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchsreihe mitgeteilt.

Tabelle 7.

Emulsion „Agfa Special Nr. 3008".

Projektion der Teilchenoberfläche auf der Ebene des Bildes in mm² mult. mit $16 \cdot 10^6$	Anzahl der Bromsilberkörner in der unbelichteten und unentwickelten Emulsion auf $3\pi \cdot 10^{-4}$ mm²	Anzahl der Bromsilberkörner in der unbelichteten, aber entwickelten Emulsion auf $3\pi \cdot 10^{-4}$ mm²
0—12	1292	1111
12—48	255	166
	1547	1277

In Tabelle 8 ist die prozentuale Anzahl der entwickelbaren Bromsilberkörner zusammengestellt.

Tabelle 8.

Größenklasse	Prozentuelle Anzahl der entwickelbaren Körner		
	H_2O_2-Wirkung	Schleier	4 Sek. Belichtung
0—12	13,8	13,9	12,8
12—48	34,7	34,9	38,0

In der Tabelle 8 sind auch die aus den Zahlen der Tabelle 2 berechneten Werte für eine Belichtung von 4 Sekunden eingetragen.

Die H_2O_2-Wirkung ist wohl als eine rein chemische zu betrachten. Der gemessene Schleier ferner ist wahrscheinlich zum größten Teil durch die Erhitzung der Emulsion beim Gießen der dünnen Schicht, d. h. durch eine Wärmewirkung veranlaßt. Der Umstand, daß — wie es die Tabelle 8 zeigt — diese Agenzien sich in ihrer Wirkung fast genau so auf die Größenklassen 0—12 und 12—48 verteilen wie die Lichtwirkung, deutet darauf hin, daß der Grad der chemischen Stabilität bei diesen Bromsilberkörnern eine Funktion der Teilchengröße ist. Damit soll aber nicht behauptet werden, daß nicht eine mehr eingehende Untersuchung gewisse Verschiedenheiten in der entwickelbar machenden Wirkung des Lichtes und der chemischen Agenzien zum Tag bringen wird. Im großen ganzen scheint aber ein deutlicher Parallelismus zu bestehen.

Eine Fortsetzung dieser Untersuchung ist geplant. Teils werde ich für verschiedene Emulsionen den Zusammenhang zwischen Reduzierbarkeit und Korngröße bei Belichtung und bei chemischer Einwirkung genauer ermitteln, teils werde ich auch die Wirkung der α- und β-Strahlen nach dieser Methode messen. Die Versuche mit α-Strahlen sind schon in Angriff genommen und hoffe ich demnächst darüber berichten zu können.

Bei der Ausführung einiger Versuche der ersten Messungsreihe war mir mein Freund Dr. Ivar Nordlund, der frühzeitig verstorbene begabte junge Kolloidforscher, behilflich. Die Ausmessung der meisten Mikrophotographien wurde von meiner Frau, Jane Svedberg, ausgeführt und spreche ich ihr dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Upsala, Physikalisch-chemisches Universitätslaboratorium.
Februar 1920.

(Eingegangen am 8. März 1920.)

Die Erzeugung stereoskopischer Bilder von mikroskopischen Präparaten geringer Dicke.

Von

Ing. Paul Jomek.

Mit 1 Figur im Text.

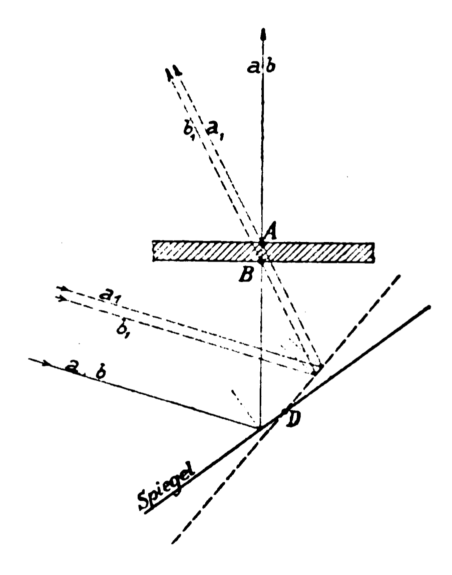
Es ist bekannt, daß es eine Reihe von Verfahren gibt, um von mikroskopischen Objekten Stereoskop-Photographien herzustellen. Wie bei Erzeugung jeder stereoskopischen Wirkung kommt es auch hier darauf an, von dem Objekt zwei von verschiedenen Standorten gewonnene Bilder zu erhalten, deren optische Vereinigung in einem geeigneten Apparat, dem Stereoskop, die räumliche Vorstellung des betreffenden Gegenstandes erweckt. Man kann dies z. B. in der Weise erreichen, daß man die beiden Bilder, welche die gegen das Objekt unter verschiedenen Winkeln geneigten Tubus der bekannten binokularen Mikroskope liefern, auf photographischem Wege festhält und im Stereoskop vereinigt. Oder man erzeugt die zwei verschiedenen Bildansichten durch geringes Verdrehen des Objektes beziehungsweise durch Neigung des Tubus unter verschiedenen Winkeln gegen das Objekt. Es ist klar, daß alle diese Verfahren im Interesse der Bilderschärfe nur für sehr schwache Vergrößerungen anwendbar sind und versagen, sobald es sich um kleine Präparate handelt, die z. B. unter dem Deckglas in einer Einbettungsmasse liegen; hier würde auch die verschiedene Neigung des Tubus infolge der Flachheit des mikroskopischen Objektes keine merkliche Verschiedenheit der beiden Bilder erzeugen. Nun ist aber gerade bei den Präparaten, die bei stärkeren Vergrößerungen betrachtet werden müssen, eine räumliche Vorstellung sehr erwünscht. Jeder Mikroskopiker weiß, daß man eine solche durch aufeinanderfolgendes Scharfeinstellen auf verschiedene Ebenen des Objektes annähernd erreichen kann, daß hierzu eine beträchtliche geistige Arbeit zur gedanklichen Vereinigung der gesehenen Bilder erforderlich ist, und daß es oft die Kombinationsfähigkeit des Gehirnes übersteigt, sich auf diese Weise ein klares Bild der räumlichen Beschaffenheit eines Präparates zu machen.

Es sei nun auf eine Erscheinung aufmerksam gemacht, welche es ermöglicht, von flachen durchsichtigen Präparaten auch unter



dem Deckglas stereoskopische Bilder zu erhalten, was nach den bisher in Verwendung stehenden Verfahren nicht erreichbar wäre.

Man nehme z. B. ein sehr dünnes Deckglas und mache auf der Ober- und Unterseite desselben je einen feinen Punkt. Nun betrachte man bei durchfallendem Lichte und stärkerer Vergrößerung (etwa 100 fach) und verdrehe während der Beobachtung den Reflektorspiegel; es zeigt sich dabei, daß die Entfernung der Punkte voneinander sich im Mikroskop ändert. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt darin, daß die Punkte auf verschiedenen Seiten des Deckglases, also in verschiedener Höhe liegen und daß die das Objekt durchdringenden Strahlen bei jedesmaligem Verdrehen des



Spiegels in einer anderen Neigung durch dasselbe hindurchgehen. Beistehende Figur macht dies deutlich.

Bei der Anfangsstellung des Spiegels (stark ausgezogen) ist *a* bez. *b* ein einfallender Strahl, der nach Reflexion durch beide übereinander liegende Objektpunkte *A* und *B* hindurchgeht. Die Strahlen, die in das Objekt gelangen, scheinen daher bloß von einem Objektpunkt zu kommen, die beiden Objektpunkte decken sich im Bilde. Verdreht man den Spiegel (in die strichlierte Stellung) so kommt Strahlengruppe a_1 b_1 zur Wirkung und man sieht, daß die vom Objekt ausgesandten Strahlen a_1 und b_1 jetzt getrennt ins Objektiv gelangen und daher auch die Bilder beider Punkte jetzt getrennt gesehen werden müssen, d. h. ihr Abstand

voneinander gegen früher (Bilddeckung = Abstand) sich geändert haben muß.

Die Punktverschiebung, die hier beschrieben wurde, tritt nun auch bei den flachen durchsichtigen Präparaten auf und kann zur Erzielung stereoskopischer Wirkungen benutzt werden. Der Vorgang ist etwa folgender. Man stellt den Mikroskoptubus derart ein, daß die wesentlichen Teile des Präparates möglichst scharf erscheinen und macht eine photographische Aufnahme. Hierauf verdreht man den Reflektorspiegel etwas und mache bei unveränderter Lage des Präparates die zweite Aufnahme. Beide zusammen im Stereoskop betrachtet, ergeben ein umso plastischer wirkendes Bild, je größer die Dicke des Präparates war; dagegen nimmt selbstverständlich die gleichmäßige Schärfe des Bildes mit wachsender Präparatdicke ab. Ein auf diese Weise erzeugtes Stereoskopbild gibt einen guten Überblick über die räumliche Lagerung der einzelnen Teile eines Objektes.

Es sei noch bemerkt, daß auch die bloße Beobachtung durch den Tubus bei Hin- und Herbewegung des Reflektorspiegels eine sehr interessante scheinbare Verschiebung der einzelnen Präparatschichten gegeneinander ergibt, welche allein schon eine deutliche Vorstellung der räumlichen Beschaffenheit des Präparates liefert.

Wien, September 1919.

(Eingegangen am 7. November 1919.)

Bücherbesprechungen.

The Photographic Researches of **Ferdinand Hurter** and **Vero C. Driffield.** Edited by W. B. Ferguson. 1920. Published by the Royal Photographic Society of Great Britain.

Vor drei Jahren hat der Berichterstatter gelegentlich einer Anzeige der „Jahrestabellen“ seinem tiefsten Bedauern über den in Perriers vielbesprochenem Sammelwerk vorherrschenden Geist Ausdruck verliehen, zugleich aber auch die Hoffnung ausgesprochen, daß das durch den Krieg zerrissene Band der geistigen Internationale trotz der vielen, eine literarische Absperrung Deutschlands befürwortenden Stimmen nach Friedensschluß möglichst bald wieder geknüpft und gefestigt werden würde. Noch ist in den anderthalb Jahren seit Beendigung des Krieges nicht viel geschehen, was eine baldige dauernde Wiederherstellung der geistigen Einheit in der Wissenschaft erhoffen ließe; wenn aber eine englische Zeitung, die auch in den Zeiten schwerster Erregung ihre Sachlichkeit nicht verlor, bekennt: „Wir wollen nicht vergessen, daß wir als die

«engineers» der Blockade die Urheber dieses Ruins waren", so wollen wir wünschen, daß dieser Appell an das wissenschaftliche Gewissen einen lebhaften Widerhall finden möge. In manchen Kreisen ist der Boden für solche Saat offenbar schon vorbereitet; das zeigt die Tatsache, daß einige Literatur aus den Ländern unserer ehemaligen Feinde ihren Weg zu uns findet, nicht nur Zeitschriften im Austauschverhältnis, sondern auch Monographien und Bücher, als unabhängige, freiwillige Gaben.

Eines dieser Werke, das wir hier anzeigen, enthält eine für alle wissenschaftlich-photographisch Arbeitenden und Interessierten wertvolle Zusammenstellung der klassischen Untersuchungen und zahlreichen Studien von Hurter und Driffield. Alle wichtigen, bisher zum Teil schwer zugänglichen Abhandlungen der verdienten Forscher sind in dem stattlichen Band vereinigt; der Herausgeber hat aber auch mit sorgsamem Fleiß und großer Umsicht den schriftlichen Nachlaß der Autoren, vorwiegend Notizbücher aus den Jahren 1879—1915, durchgesehen und aus ihm das wichtigste, die Entstehung der zahlreichen Untersuchungen erläuternde und diese vielfach ergänzende, in einer wertvollen Mitteilung zusammengestellt. Zu besonderem Danke werden sich alle Fachmänner dem Herausgeber dieses inhaltreichen Quellenwerkes auch noch verpflichtet fühlen für die sorgfältige, von 1881 bis 1918 einschließlich durchgeführte Literaturübersicht über alle wichtigen Abhandlungen aus dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie.

Chr. Pfeiffer, Grundbegriffe der photographischen Optik. 1920. Th. Thomas, Leipzig. geh. M. 2.—; geb. M. 5.50.

Der Verf. hat eine elementar gehaltene, aber trotz erfreulicher Kürze doch tief in die Materie eindringende Monographie geliefert; mancherlei Themen sind eingehender behandelt, als es bei Schriften gleichen Inhalts und Umfangs der Fall zu sein pflegt, z. B. die Lehre von der Zentralprojektion; wertvoll sind auch die zahlreichen durchgerechneten Beispiele.

C. Pulfrich, Über Photogrammetrie aus Luftfahrzeugen und die ihr dienenden Instrumente. 1919. Gustav Fischer, Jena. geh. M. 4.—.

Nach einer Beschreibung der älteren Instrumente (Ballon-Phototheodolit und Koppescher Bildmeß-Theodolit) folgt eine eingehende Kritik des Hugershoff-Cranzschen Bildmeß-Theodolits und sodann eine Schilderung des von Fischer angegebenen Verfahrens, sowie seiner von dem um die Entwicklung dieses Gebietes hochverdienten Verfasser ausgearbeiteten Modifikation.

Lüppo-Cramer, Aus der photographischen Kolloidchemie. 1920. Union, Berlin.

Der verdiente Forscher stellt in dieser, eine Zusammenfassung zahlreicher kleiner Abhandlungen aus der „Photographischen Industrie" darstellenden Schrift die Ergebnisse zusammen, welche in den letzten zwölf Jahren durch die Anwendungen der Kolloidchemie auf die Bearbeitung photographischer Fragen erhalten worden sind.

Hans Schulz u. **A. Gleichen,** Die Polarisationsapparate und ihre Verwendung. 1919. F. Enke, Stuttgart. geh. M. 7.—.

Trotz der großen Bedeutung, welche die Polarisationsapparate in der technischen und in der wissenschaftlichen Chemie besitzen, ist auffallenderweise seit langen Jahren keine zusammenfassende Bearbeitung der Grundlagen und Anwendungen polaristrobometrischer Verfahren mehr erschienen. Diese Lücke wird durch, das vorliegende ausgezeichnete Werk bestens ausgefüllt; es enthält Kapitel über das Wesen des Lichtes, über Reflexion, Brechung und Dispersion, über Abbildung mittels Linsen und über die optischen Instrumente; ferner einen besonders wertvollen Abschnitt über die Erzeugung polarisierten Lichtes, die Gesetze des Drehungsvermögens und den allgemeinen Aufbau der Polarisationsapparate. Sehr eingehend werden sodann in der größeren Hälfte des Buches die einzelnen Typen der Apparate, ihre Verwendung und die Methodik der polaristrobometrischen Messungen beschrieben. Die Ausführungen werden nicht nur den mit saccharimetrischen Untersuchungen oder polarimetrischen Arbeiten Beschäftigten, sondern überhaupt allen den Forschern, die bei ihren Studien polarisiertes Licht verwenden, z. B. auch in der Mikroskopie, von großem Wert sein.

Karl Horn, Licht und Finsternis. I. Teil: Blendenbilder. Bruno Kuehn. München. geh. M. 3.50.

Es ist ein eigentümliches Buch, das der Verf. als „Optisches Experimentierbuch für die Jugend“ vorlegt. Den einleitenden Ausführungen über den Wert des tätigen experimentellen Erlernens, das nicht nur Geschicklichkeit, Genauigkeit, Erfindungsgeist, räumliches Vorstellungsvermögen, Augenschulung u. a. wecken und fördern, sondern auch Geist und Herz zu ihrem Recht kommen lassen soll, wird jedermann zustimmen. Ob aber eine so ausgedehnte Beschäftigung mit einem engsten Teilgebiet — die 80 Seiten umfassende Schrift befaßt sich ziemlich ausschließlich nur mit der Wirkung von Blenden mannigfaltigster Form auf Schattenbilder, und zwar rein phänomenologisch ohne irgendwie auf die eigentlichen physikalischen Grundlagen einzugehen — nicht in erster Linie eine gewisse Ermüdung des Schülers auslösen wird, erscheint dem Berichterstatter doch sehr fraglich; und ob die an und für sich sehr anerkennenswerte Absicht des Verf., den Sinn des Schülers für erkenntniskritische Vertiefung des Stoffes zu wecken, durch Ausführungen über „Das Auge als Licht-Finsterniswage“ u. a. von Erfolg begleitet sein wird, möchte man bezweifeln; vor allem muß man aber eine Naturphilosophie, die mit der „Kraft des Lichtes und der entgegengesetzten Kraft des Schattens“ operiert, ablehnen. Ein abschließendes Urteil wird man erst nach Einsicht in die noch zu erwartenden weiteren Teile („Spiegelbilder“, „Platten- und Prismenbilder“, „Linsenbilder“) gewinnen können.

Carl Hensel, Farben und Farbensehen. In Kommission bei Franckh, Stuttgart. geh. M. 3.—.

Die in erster Linie für den Laien bestimmte Schrift enthält das wichtigste Tatsachenmaterial aus der physikalischen, physiologischen und

psychologischen Farbenlehre. An Literatur wird nur die Farbenlehre Goethes, die „Physiologie des Gesichtssinnes" von Raehlmann (der übrigens nicht, wie der Verf. angibt, Professor an der Universität zu — Weimar (!) war) und Walters Schrift über Oberflächenfarben erwähnt.

G. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben. (Sammlung Vieweg, Heft 47.) 1920. Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig. geh. M. 7.60.

Die sehr interessante Schrift behandelt die Grundlagen des radioaktiven Leuchtprozesses, die Methoden zur Prüfung der für selbstleuchtende Uhren u. a. Verwendung findenden Leuchtfarben und die Ergebnisse über deren Verhalten; von besonderem Wert ist die Mitteilung einer großen Reihe bisher nicht veröffentlichter Messungen, welche der Verf. im physikalischen Laboratorium der Optischen Anstalt von C. P. Goerz über die Haltbarkeit, den Helligkeitsabfall der Leuchtfarben u. a. ausgeführt hat.

C. Dorno, Physik der Sonnen- und Himmelsstrahlung. (Die Wissenschaft, Bd. 63.) 1919. Fr. Vieweg, Braunschweig. geh. M. 6.—, geb. M. 8.—.

Der Verf., dessen Studien über Licht und Luft im Hochgebirge allgemein bekannt sind, gibt in vorliegender Schrift eingehende und kritische Darlegungen über die Hauptfragen der meteorologischen Optik. Für eine Neuauflage möchte der Ref. zwei Wünsche äußern: eine reichhaltigere Literaturzusammenstellung würde allen Interessenten sehr willkommen und ohne allzugroße Belastung des Werkes leicht durchführbar sein; weniger einfach würde sich der zweite Vorschlag, einen Bericht über die biologische Bedeutung der spektralen Zusammensetzung des Himmelslichtes zu bringen, befolgen lassen, weil er recht weit führen kann; doch wäre das Wichtigste, der Zusammenhang zwischen Laubfarbe und Himmelslicht, den Stahl auf Grund der Messungen Else Köttgens erschlossen hat, vielleicht unschwer einzufügen.

J. Plotnikow, Über die photochemische Valenz und die Lichtempfindlichkeit der Körper. 1920. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Berlin und Leipzig. geh. M. 3.—.

Der durch seine zahlreichen photochemischen Untersuchungen bekannte Verf. vertritt in der vorliegenden Monographie den Standpunkt, daß die eigentliche Sphäre der photochemischen Wirkung sich in dem äußersten Ring des Atommodelles befindet, in dem die freien „Valenzelektronen" in bestimmter Weise zueinander koordiniert sind. Jedes System, das freie Valenzelektronen enthält, ist photochemisch ungesättigt und besitzt eine bestimmte „photochemische Valenz", die ihm die Eigenschaft der „Photoaktivität" verleiht. Das Licht hat das Bestreben, ein photochemisch ungesättigtes System in ein gesättigtes überzuführen. Man darf auf die näheren Ausführungen dieser Gedanken gespannt sein, die uns das vom Verf. in Aussicht gestellte Lehrbuch der Photochemie bringen wird; besonders interessant wird sich die Beziehung zu den Kosselschen Vorstellungen gestalten.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XX. Band. Heft 3, 4 u. 5.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1920

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

12 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes M. 40.—,
nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.

Ausgegeben im November 1920.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Torsten Swensson, Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen.

Karl Zaar, Die Polarparallaxentheorie in Anwendung auf photographische Perspektive und Meßtechnik.

Felix Stumpf, Über die Durchlässigkeit gelber Farbstoffe für ultraviolettes Licht.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XX. Band. 1920. Heft 3, 4 u. 5.

Zur Photochemie von Alkyljodiden und Jodlösungen.

Von

Hans Stobbe und Paul Schmitt.

Mit 15 Figuren.

I. Alkyljodide.

Daß Äthyljodid im Licht unter Freiwerden von Jod dunkler wird, führt Frankland[1]) schon im Jahre 1851 als eine längst bekannte Tatsache an. Er hat diesen Vorgang nicht weiter untersucht, wohl aber beobachtet, daß Äthyljodid und Methyljodid bei der Belichtung im Beisein von Quecksilber verschieden reagieren. Aus ersterem entstehen Äthan, Butan und Äthylen[1]), aus letzterem unter ganz gleichen Bedingungen das Quecksilbermethyljodid.[2]) Das diesem entsprechende Quecksilberäthyljodid wurde erst später von Strecker[3]) durch langes Belichten von Äthyljodid und Quecksilber im zerstreuten Tageslicht erhalten. Reynoso[4]) belichtete Äthyljodid in Gegenwart von Quecksilberoxyd; hierbei entstanden Jodquecksilber und Äthylacetat neben einem Gas und neben wenig Äther.

Diese Versuche sind sämtlich unter Zusatz einer auf das Jodid chemisch einwirkenden Substanz ausgeführt, so daß ihre Ergebnisse uns keinen Aufschluß über das Wesen der durch das Freiwerden von Jod gekennzeichneten Reaktion des Äthyljodids geben können. Da nun auch weitere Veröffentlichungen hierüber nicht vorliegen, lag es nahe, zu ermitteln, ob erstens die Veränderung des Äthyljodids wirklich eine rein photochemische Reaktion ist und ob sie zweitens auf einer Spaltung in Jod und Kohlenwasserstoff oder nur auf einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft beruht.

[1]) Ann. d. Chem. **77**. 224. 1851.
[2]) Ann. d. Chem. **85**. 361. 1853.
[3]) Ann. d. Chem. **92**. 77. 1854.
[4]) Ann d. Chem. **101**. 105. 1857.

Orientierende Versuche mit Äthyl- und Methyljodid.

Nach $2^1/_2$ monatiger Aufbewahrung in absoluter Dunkelheit zeigten unverdünntes Äthyljodid, sowie seine Lösungen in flüssigem Paraffin, Benzin, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Phenetol, Essigester, Bernsteinsäureäthylester, Acetessigester oder Nitrobenzol keinerlei Färbung durch freigewordenes Jod. Hingegen wurden methyl- und äthylalkoholische Lösungen in diesem Zeitraume braun, solche in Aceton und Acetophenon hellgelb.

Im Tageslicht traten sowohl in unverdünntem Äthyljodid, sowie auch in allen seinen genannten Lösungen (mit Ausnahme von Nitrobenzol) schon nach einigen Stunden Färbungen durch freigewordenes Jod auf. Es liegt also ohne Zweifel eine Lichtreaktion vor.

Zur Ermittelung des wirksamen Spektralbezirks wurde das Äthyljodid mehrere Stunden lang hinter fünf verschiedenen Filtern in der Sonne belichtet. Es blieb farblos hinter einer Bichromat-, Monochromat- und einer Chininsulfatlösung (durchlässig bis $\lambda = 407\ \mu\mu$), bräunte sich jedoch hinter einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung und einer Kombination der letzteren mit einer wäßrig-alkoholischen Nitrosodimethylanilinlösung (durchlässig von λ 385 bis 310 $\mu\mu$). Hiernach erfolgt die Zersetzung des Jodids nur im ultravioletten Licht.

Ein Reagierzylinder aus Quarzglas, mit Äthyljodid über einer Schale mit Äthyljodid umgestülpt und mit einigen Kubikzentimeter Sauerstoff gefüllt, wurde mit der Quarzquecksilberlampe belichtet. Nach $7^1/_2$ Stunden war der Sauerstoff bis auf einen ganz geringen Rest absorbiert.

Äthyljodid und Methyljodid, bei möglichstem Abschluß von Luft in zugeschmolzenen Röhren belichtet, färbten sich im Lichte zunächst bräunlich; die Farbe vertiefte sich aber später auch nach monatelanger Belichtung nicht weiter. Wurde vor dem Zuschmelzen der Glasröhren die Luft durch Auskochen entfernt, so erhielt man von vornherein etwas gefärbte Flüssigkeiten, weil sich der in der ausgezogenen Spitze befindliche Dampf der Jodide beim Zuschmelzen durch die Hitze zersetzte. Auch solche Röhren färbten sich bei längerer Lichteinwirkung nicht wesentlich dunkler.

Um die bei der Zersetzung etwa gebildeten Gase nachzuweisen, wurden Glasröhren, die in eine U-förmig gebogene Kapillare ausgezogen waren, völlig mit Äthyljodid und Methyljodid angefüllt. Die Kapillaren tauchten in Schalen mit Wasser und in darüber auf-

gestellte, gleichfalls mit Wasser gefüllte Eudiometer. Die Jodide färbten sich im Licht während einiger Tage bräunlich, veränderten aber später ihre Farbe auch nach monatelanger Belichtung in der Sonne nicht weiter. Gasentwicklung trat nicht auf.

Von weiteren Versuchen, Äthyljodid und Methyljodid bei Belichtung und bei völligem Abschluß von Luft farblos zu erhalten, wurde abgesehen, weil bereits $^1/_{100}$ ccm einer n/100 Jodlösung 5 ccm farbloses Äthyljodid deutlich färbten und schon das kaum fernzuhaltende Volum von 0,003 ccm Luft genügen würde, eine solche Menge Jod freizumachen.

Äthyljodid, unverdünnt und gelöst in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff.

Für die quantitativen Untersuchungen des Reaktionsverlaufs wurde als Lichtquelle eine Quarzquecksilberlampe für 110 Volt Netzspannung mit einer räumlichen Lichtstärke von 1000 Hefnerkerzen benutzt.

Als Reaktionsgefäße und gleichzeitig als Lichtfilter dienten:

1. Ein Reagenzglas aus gewöhnlichem Glas, durchlässig bis $\lambda = 310\ \mu\mu$.
2. Ein Reagenzglas aus Uviolglas, durchlässig bis $\lambda = 271\ \mu\mu$.
3. Einige Reagenzgläser aus Quarzglas, durchlässig für alle in Frage kommenden Lichtstrahlen.

Die Temperatur der bestrahlten Flüssigkeiten betrug durchschnittlich 46—48°.

Der Verlauf der Reaktion wurde durch Titrieren des freigemachten Jods mit Thiosulfat verfolgt und zwar diente als Indikator nach Schwezow[1]) Benzol, das übrigens, wie Margosches[2]) mitteilt, schon im Jahre 1852 von Moride[3]) hierzu verwandt worden ist. Vor jeder Titration wurde die zu prüfende Flüssigkeit mit etwa 5 ccm Benzol vermischt und nach jeweiligem Zusatz von Thiosulfat in einer verschlossenen Flasche durchgeschüttelt. Wenn auch die von Schwezow angegebene Empfindlichkeit nicht ganz erreicht wurde, so übertraf sie doch bei weitem die der Jodstärkereaktion. Schon $^1/_{100}$ ccm einer n/100 Jodlösung führte eine Rötung des

[1]) Ztschr. f. analyt. Chem. **44**. 85. 1905.

[2]) Ztschr. f. analyt. Chem. **44**. 392. 1905.

[3]) Comptes rendus **35**. 789. 1852 Journ. f. prakt. Chem. **58**. 317. 1853.

Benzols herbei. Den Gefäßen aus gewöhnlichem Glas und aus Uviolglas wurden alle $^3/_4$ Stunden, denen aus Quarzglas (weil sie nur etwa 4 ccm faßten) alle $2^1/_4$ Stunden je 1 ccm zur Untersuchung entnommen.

In den nachfolgenden Tabellen sind unter I und II die Ergebnisse von Parallelversuchen und dann die Mittelwerte aus diesen aufgeführt. Als Einheit der Belichtungszeiten sind Viertelstunden angegeben.

Unverdünntes Äthyljodid.

1 ccm Substanz verbraucht ccm n/100 Thiosulfat.

Belichtungszeit in Viertelstunden	Glas			Uviolglas			Quarzglas		
	I	II	Mittel	I	II	Mittel	I	II	Mittel
3	0,13	0,09	0,11	0,24	0,23	0,24			
6	0,20	0,16	0,18	0,46	0,42	0,44			
9	0,26	0,22	0,24	0,70	0,58	0,64			
10							1,32	1,39	1,36
12	0,28	0,25	0,27	0,92	0,76	0,84			
15	0 30	0,29	0,30	1,03	0,95	0,99			
18	0,34	0,32	0,33	1,22	1,15	1,19			
20							2,53	2,57	2,55
21	0,37	0,36	0,37	1,38	1,32	1,35			
24	0,40	0,40	0,40	1,57	1,51	1,54			
27	0,44	0,43	0,44	1,76	1,71	1,74			
30	0,47	0,45	0,46	1,95	1,93	1,94	4,04	4,28	4,16

Äthyljodid in Benzol.

Gleiche Volumteile. Konzentration des Äthyljodids $6^1/_4$ n.

1 ccm Substanz verbraucht ccm n/100 Thiosulfat.

Belichtungszeit in Viertelstunden	Glas			Uviolglas			Quarzglas		
	I	II	Mittel	I	II	Mittel	I	II	Mittel
3	0,05	0,05	0,05	0,13	0,17	0,24			
6	0.10	0,11	0,11	0,28	0,31	0,30			
9	0.15	0,15	0,15	0,44	0,44	0,44			
10							1,20	1,10	1,15
12	0,19	0,19	0,19	0,58	0,56	0,57			
15	0,23	0,21	0,22	0,72	0,69	0,71			
18	0,25	0,24	0,25	0,86	0,84	0,85			
20							2,26	2,15	2,21
21	0,25	0,26	0,26	1,02	1,01	1,02			
24	0,27	0,27	0,27	1,17	1,14	1,16			
27	0,28	0,28	0,28	1,38	1,26	1,32			
30	0,30	0,29	0,30	1,62	1,29	1,46	3,63	3,45	3,54

Äthyljodid in Tetrachlorkohlenstoff.

Gleiche Volumteile. Konzentration des Äthyljodids $6^1/_4$ n.

1 ccm Substanz verbraucht ccm n/100 Thiosulfat.

Belichtungszeit in Viertelstunden	Glas			Uviolglas			Quarzglas		
	I	II	Mittel	I	II	Mittel	I	II	Mittel
3	0,05	0,07	0,06	0,15	0,18	0,17			
6	0,12	0,13	0,13	0,29	0,33	0,31			
9	0,15	0,16	0,16	0,42	0,45	0,44			
10							1,29	1,38	1,34
12	0,18	0,18	0,18	0,55	0,59	0,57			
15	0,21	0,22	0,22	0,69	0,71	0,70			
18	0,23	0,25	0,24	0,82	0,85	0,84			
20							2,44	2,58	2,51
21	0,26	0,27	0,27	0,97	1,00	0,99			
24	0,28	0,30	0,29	1,11	1,13	1,12			
27	0,32	0,31	0,32	1,28	1,32	1,30			
30	0,34	0,34	0,34	1,49	1,44	1,47	3,74	4,17	3,96

Auf der Figur 1 sind der besseren Übersicht wegen die Mittelwerte der Befunde für unverdünntes Äthyljodid, sowie für seine Lösungen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff eingetragen.

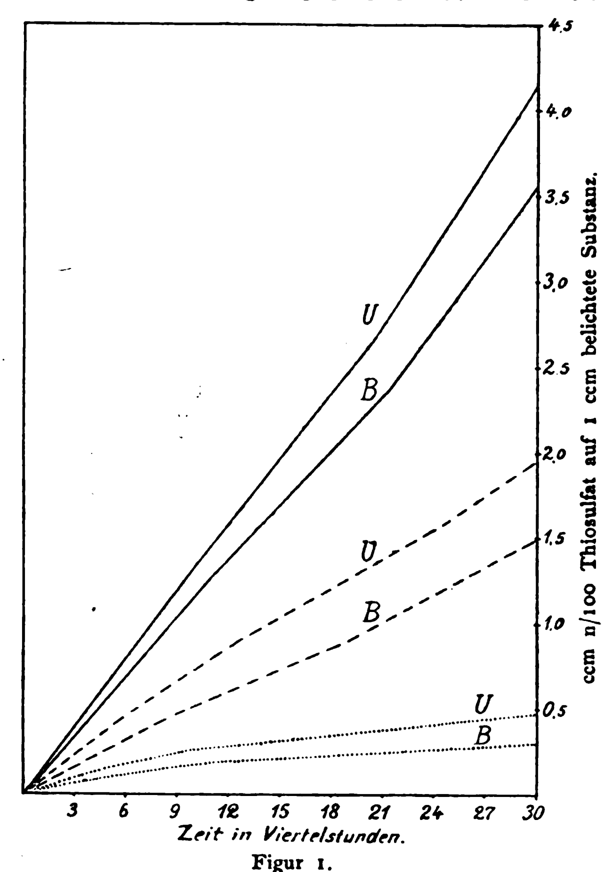
Auf Figur 2 sind die Werte für die Belichtung in gewöhnlichem Glas noch einmal in einem 6 mal größerem Maßstabe für den Jodtiter eingezeichnet.

Aus der Figur 1 erkennt man, daß drei Kurvenpaare von annähernd gleichem Verlauf vorliegen. Trotzdem die Konzentration des Äthyljodids in den ursprünglichen Benzol- und Tetrachlorkohlenstofflösungen nur halb so groß war als in dem unverdünnten Jodid, war der Jodtiter der Lösungen in Quarzglas fast ebenso hoch, wie der in unverdünntem Äthyljodid; in Uviolglas $^3/_4$, in gewöhnlichem Glas $^2/_3$ so hoch. Ferner ist bemerkenswert der große Unterschied in der Wirkung der verschiedenen Strahlengattungen. In Uviolglas ist die Zersetzung viermal, in Quarzglas achtmal stärker als in gewöhnlichem Glas. Aber nicht nur in der Menge des freigewordenen Jods, sondern auch im zeitlichen Verlauf der Reaktion zeigen die verschiedenen Spektralgebiete bemerkenswerte Unterschiede. Während nämlich im Quarzglas und im Uviolglasgefäß die Zersetzung proportional der Lichteinwirkung fortschreitet, steigt in dem Gefäß aus gewöhnlichem Glas der Jodtiter in der ersten Zeit, wie besonders aus Figur 2 zu erkennen ist, wesentlich schneller an, als späterhin.

Für die Deutung dieser Erscheinungen ist es notwendig, die hier vorliegenden optischen Verhältnisse zu berücksichtigen, nämlich einerseits die Emission der Quecksilberlampe, andererseits die Ab-

sorptionen der Gefäßwandungen, des Äthyljodids, der Lösungsmittel und des freigewordenen Jods.

Die hauptsächlichsten ultravioletten Linien des Quecksilberdampfes haben die Wellenlängen 365, 313, 297, 265, 254 $\mu\mu$.



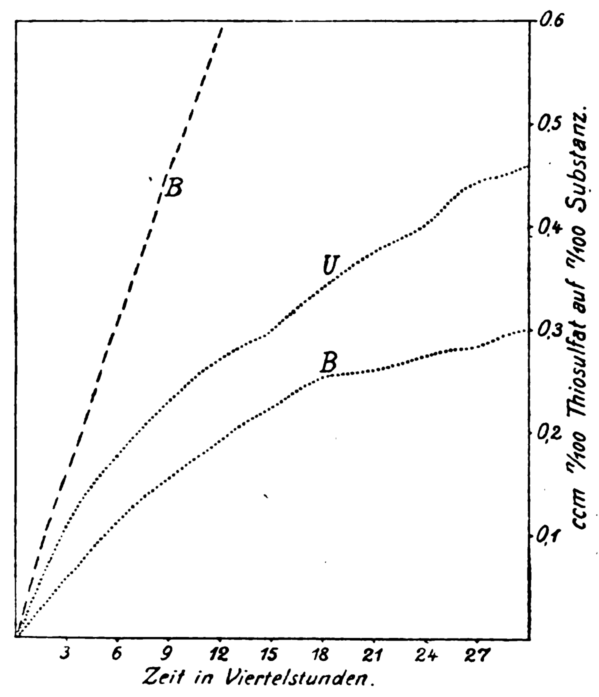
Figur 1.

U	Äthyljodid unverdünnt in gewöhnl. Glas.			
---- *U*	„	„	„ Uviolglas.	
—-- *U*	„	„	oder in Tetrachlorkohlenstoff	in Quarzglas.
B	„	in Benzol „ „	„	„ gewöhnl. Glas.
---- *B*	„	„ „ „ „	„	„ Uviolglas.
—— *B*	„	„ „	in Quarzglas.	

In dem Gefäß aus gewöhnlichem Glas wird im wesentlichen die Linie $\lambda = 365\ \mu\mu$ zur Wirkung kommen, während die Linie $\lambda = 313$ wegen der Endabsorption des Glases ($\lambda = 310$) stark geschwächt sein wird. Im Uviolglas kommt außer der vollen Wirkung der Linie $\lambda = 313\ \mu\mu$ fernerhin diejenige der Linie $\lambda = 293\ \mu\mu$, im Quarzglas

außerdem noch die der Linien $\lambda = 265\ \mu\mu$ und $\lambda = 254\ \mu\mu$ zur Geltung.

Das Absorptionsspektrum des Äthyljodids[1]) zeigt ein Maximum der Absorption bei $\lambda = 254\ \mu\mu$ entsprechend der Schwingungszahl



Figur 2.

U Äthyljodid unverdünnt in gewöhnlichem Glas.
B „ in Benzol „ „ „
----- *B* „ „ „ „ Uviolglas.

mm/λ = 3900. In dieser Gegend des Spektrums wird durch eine Schicht von 5 mm einer n/1000 Lösung alles Licht ausgelöscht, d. h. so stark geschwächt, daß seine Wirkung unter der Empfindlichkeitsschwelle der photographischen Platte bleibt. Das Licht der Linie $\lambda = 265\ \mu\mu$ wird fast ebenso stark absorbiert; das der Linie 297 $\mu\mu$ durch eine Schicht von 12 mm, das der Linie 313 $\mu\mu$ durch eine Schicht von 50 mm n/100 ausgelöscht. Für Licht der Linie $\lambda = 365\ \mu\mu$ erwies sich Äthyljodid in unverdünntem Zustand, also in $12^1/_2$ fach normaler Konzentration noch in einer Schichtdicke von 20 mm durchlässig.

[1]) Ley u. v. Engelhardt, Ztschr. f. phys. Chem. 74. 37. 1910; Crymble, Stewart u. Wright, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 43. 1184. 1910.

Die Absorption des Tetrachlorkohlenstoffs ist für alle in Betracht kommenden Strahlengattungen, die des Benzols wenigstens für die Anteile von größeren und mittleren Wellenlängen so gering, daß sie gegenüber der des Äthyljodids nicht in Betracht kommt. Deshalb wird die Absorption des Lichts in den Lösungen im wesentlichen nur durch die Konzentration des Äthyljodids bedingt, und das wirksame Licht dringt um so tiefer in die Lösungen ein, je geringer die Konzentration des Jodids ist. Aus diesem Grunde kann es nicht überraschen, daß die Zersetzung in den Lösungen gegenüber der in unverdünntem Äthyljodid nicht der Konzentration des Jodids proportional, sondern viel größer ist. Da das Benzol für kurzwelliges ultraviolettes Licht eine ausgesprochen selektive Absorption besitzt, erklärt sich ferner auch, daß die im Quarzglas freigemachte Jodmenge in benzolischer Lösung geringer ist, als in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Für die Beurteilung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion ist es notwendig, die Absorption des freigemachten Jods und ihr Verhältnis zu der des Äthyljodids zu berücksichtigen. Welche Absorption bei den beschriebenen Versuchen durch das Jod herbeigeführt wird, läßt sich nicht genau angeben, weil das Spektrum des Jods in den verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden ist. Hier würde es hauptsächlich auf das Absorptionsspektrum in Äthyljodid ankommen. Äthyljodid war schon bei ganz geringem Jodgehalt für Licht von $\lambda = 365$ in 6 mm Schichtdicke undurchlässig, während es ohne Gehalt an freiem Jod dieses Licht noch in 20 mm Schichtdicke durchließ. Eine Bestimmung des Absorptionsspektrums von Jod in Äthyljodid im ultravioletten Licht war wegen der starken Eigenabsorption dieses Lösungsmittels nicht ausführbar. Deshalb sei für unsere Betrachtung das Spektrum des Jods in äthylalkoholischer Lösung[1]) zugrunde gelegt.

Die Absorption des Jods ist, bei gleicher Konzentration, für alle ultravioletten Strahlen bedeutend größer als die des Äthyljodids. Um die gleiche Absorption zu bewirken, müßte die Konzentration des Äthyljodids

für $\lambda = 254\ \mu\mu$ etwa 5 mal
„ „ $= 265$ „ „ 10 „
„ „ $= 297$ „ „ 30 „
„ „ $= 313$ „ „ 50 „
„ „ $= 365$ „ mehrere tausendmal größer sein

[1]) Ley u. v. Engelhardt, Ztschr. f. anorg. Chem. **72**. 58. 1911.

als die des Jods. Nun blieb aber bei allen Versuchen die Jodkonzentration immer nur ein geringer Bruchteil der Äthyljodidkonzentration. Nach einer Belichtung von $3^3/_4$ Stunden, also in der Mitte eines Versuches, ist das Verhältnis der Konzentration des Jods zu der des Äthyljodids:

in gewöhnlichem Glas	1 : 4000 — 1 : 3000
in Uviolglas	1 : 1250 — 1 : 900
in Quarzglas	1 : 640 — 1 : 375.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Veränderung des Lichtgefälles durch das freigemachte Jod nur für die Linie $\lambda = 365\ \mu\mu$ erheblich werden kann. Diese Linie, deren Wirkung im Gefäß aus gewöhnlichem Glas überwiegend ist, kommt in den anderen Gefäßen den anderen Linien gegenüber wenig zur Geltung, weil sie durch das schnell anwachsende Jod stark absorbiert wird. Daher kann der abweichende Verlauf der Reaktion in dem Gefäß aus gewöhnlichem Glas durch die Absorption des wirksamen Lichtes durch das freigemachte Jod erklärt werden. Auch die Erscheinung, daß die Zersetzung der Lösungen hinter der des unverdünnten Äthyljodids in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas mehr zurückbleibt als in den anderen Gefäßen, ist durch die starke Absorption der Linie $\lambda = 365$ durch das freigemachte Jod zu erklären.

Die Zersetzung des unverdünnten Äthyljodids und die seiner Lösungen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff schreitet nach Aufhören der Belichtung nicht weiter fort. Eine photochemische Nachwirkung ist also nicht vorhanden.

Äthylalkoholische Äthyljodidlösung.

Alkoholische Lösungen von Äthyljodid wurden entweder unter möglichstem Abschluß von Luft, oder mit etwa dem fünffachen Volumen Luft zusammen in Glasröhren eingeschmolzen. Diese Röhren wurden teils im Sonnenlicht, teils im Dunkeln gehalten. Nach 6 Monaten waren die Lösungen ohne Luft zitronengelb geworden; ein Unterschied der Farbe zwischen belichteter und unbelichteter Probe war nicht zu erkennen. Die Lösungen mit Luft waren in der gleichen Zeit braun geworden, die Lichtprobe viel dunkler als die Dunkelprobe. Also auch in alkoholischer Lösung ist Zutritt von Sauerstoff für die Zersetzung des Äthyljodids wesentlich.

Für den Verlauf der Dunkelreaktion in unbelichteten und in vorbelichteten Lösungen wurden folgende Werte gefunden:

I. Unbelichtete Lösung $6^1/_4$ n., frisch bereitet farblos.

1 ccm Lösung verbraucht

nach 8 Stunden im Dunkeln 0,02 ccm n/100 Thiosulfat
„ 19 „ „ „ 0,04 „ „ „
„ 26 „ „ „ 0,10 „ „ „
„ 190 „ „ „ 1,83 „ „ „

II. Vorbelichtete Lösung $6^1/_4$ n.:

1 ccm Lösung verbraucht

a) Unmittelbar nach der Vorbelichtung 0,97 ccm n/100 Thiosulfat
Nach 18 Stunden im Dunkeln 1,04 „ „
„ 56 „ „ „ 1,25 „ „

b) Unmittelbar nach der Vorbelichtung 0,94 „ „
Nach 19 Stunden im Dunkeln 1,00 „ „
„ 8 Tagen „ „ 2,03 „ „
„ 11 Wochen „ „ 9,64 „ „

c) Unmittelbar nach der Vorbelichtung 2,34 „ „
Nach 18 Stunden im Dunkeln 2,44 „ „
„ 56 „ „ „ 2,67 „ „
„ 10 Tagen „ „ 3,65 „ „

d) Unmittelbar nach der Vorbelichtung 2,94 „ „
Nach 19 Stunden im Dunkeln 3,04 „ „
„ 8 Tagen „ „ 4,23 „ „
„ 11 Wochen „ „ 11,53 „ „

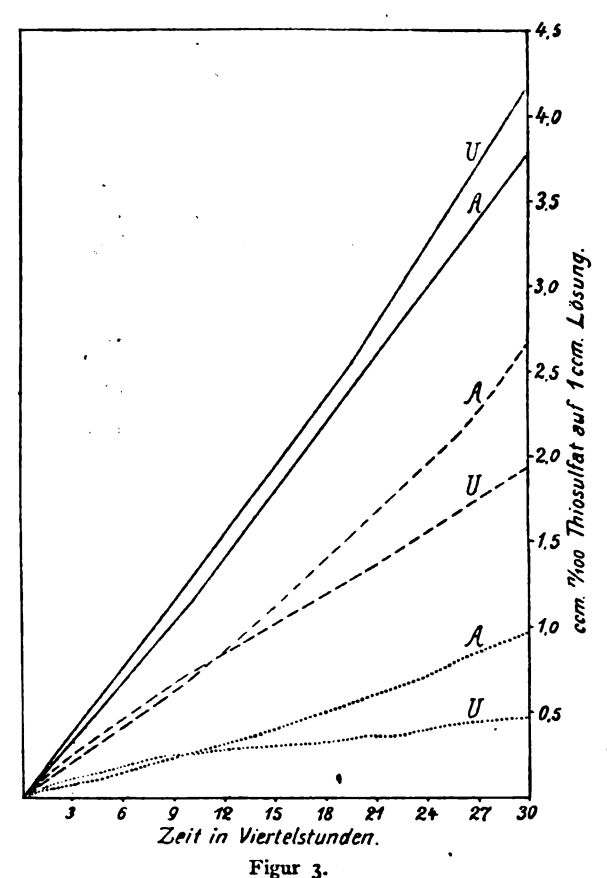
Hiernach schreitet die Zersetzung einer vorbelichteten Lösung im Dunkeln in derselben Weise fort, wie die einer unbelichteten. Eine photochemische Nachwirkung liegt also nicht vor.

Den Verlauf der Reaktion im Licht der Quecksilberlampe zeigt folgende Tabelle.

Belichtungszeit in Viertelstunden	Glas			Uviolglas				Quarzglas		
	I	II	Mittel	I	II	III	Mittel	I	II	Mittel
3	0,05	0,07	0,06	0,17	0,18	0,21	0,19			
6	0,12	0,17	0,15	0,37	0,47	0,40	0,41			
9	0,20	0,27	0,24	0,56	0,74	0,64	0,65			
10								1,14	1,13	1,14
12	0,27	0,36	0,32	0,73	0,99	0,86	0,86			
15	0,35	0,45	0,40	0,91	1,29	1,12	1,11			
18	0,47	0,52	0,50	1,16	1,56	1,38	1,40			
20								2,22	2,32	2,27
21	0,57	0,64	0,61	1,41	1,87	1,64	1,67			
24	0,69	0,72	0,71	1,65	2,13	1,97	1,92			
27	0,82	0,83	0,83	1,96	2,50	2,29	2,25			
30	0,97	0,94	0,96	2,34	2,94	2,70	2,66	3,74	3,79	3,77

Die in Figur 3 eingezeichneten Kurven sind aus den Mittelwerten dieser Versuche konstruiert.

Hieraus erkennt man, daß die Zersetzung einer alkoholischen Äthyljodidlösung im Quarzglas fast ebenso verläuft, wie die



Figur 3.

A	Äthyljodid in Äthylalkohol in gewöhnlichem Glas.			
------ *A*	„	„	„	„ Uviolglas.
—— *A*	„	„	„	„ Quarzglas.
U	„	unverdünnt in gewöhnlichem Glas.		
—— *U*	„	„	„ Uviolglas.	
—— *U*	„	„	„ Quarzglas.	

des unverdünnten Jodids, daß dagegen im Uviolglas der Jodtiter in der alkoholischen Lösung höher steigt, als in der unverdünnten Substanz. In gewöhnlichem Glas erreicht der Jodtiter sogar den doppelten Betrag. Noch auffälliger sind die Unterschiede zwischen der

Zersetzung der alkoholischen Lösung von Äthyljodid und der seiner Lösungen in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, wie ein Vergleich der Figuren 1 und 3 ergibt. Im Quarzglas ist zwar auch hier keine bedeutende Verschiedenheit zu erkennen, im Uviolglas dagegen erreicht der Jodtiter in der alkoholischen Lösung das $1^2/_3$ fache, in gewöhnlichem Glas sogar das 3 fache des Titers einer Benzol- oder Tetrachlorkohlenstofflösung gleicher Konzentration.

Dieses abweichende Verhalten der alkoholischen Äthyljodidlösung gegenüber dem unverdünnten Äthyljodid und seinen Benzol- und Tetrachlorkohlenstofflösungen ist wohl auf eine besondere chemische Reaktion des Jods mit dem Alkohol zurückzuführen, eine Erscheinung, auf die im zweiten Teil der Abhandlung näher eingegangen werden soll.

Methyljodid, Propyl- und Isopropyljodid, Jodbenzol.

Um den Einfluß der Konstitution auf das photochemische Verhalten der Alkyljodide zu ergründen, wurden weiterhin Methyl-, Propyl- und Isopropyljodid in gleicher Weise wie Äthyljodid untersucht.

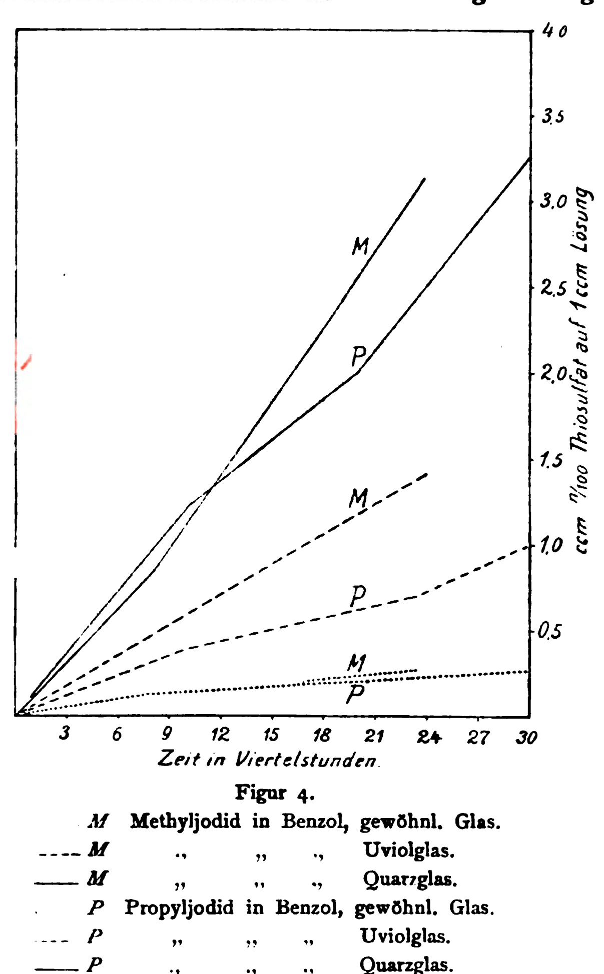
Benzolische Lösung von Methyljodid $6^1/_4$ n.

1 ccm Substanz verbraucht ccm n/100 Thiosulfat.

Belichtungszeit in Viertelstunden	Glas			Uviolglas			Quarzglas		
	I	II	Mittel	I	II	Mittel	I	II	Mittel
8	0,12	0,11	0,12	0,44	0,47	0,46	0,87	0,81	0,84
16	0,16	0,19	0,18	0,85	0,99	0,92	1,90	1,98	1,94
24	0,24	0,29	0,27	1,28	1,56	1,42	2,98	3,28	3,13
Benzolische Lösung von Propyljodid $6^1/_4$ n.									
3	0,05	0,04	0,05	0,14	0,12	0,13			
6	0,08	0,08	0,08	0,30	0,21	0,26			
9	0,13	0,12	0,13	0,41	0,30	0,36			
10							1,00	1,44	1,22
12	0,16	0,13	0,15	0,56	0,34	0,45			
15	0,18	0,14	0,16	0,63	0,41	0,52			
18	0,20	0,16	0,18	0,72	0,48	0,60			
20							1,94	2,06	2,01
21	0,21	0,18	0,20	0,75	0,54	0,65			
24	0,23	0,19	0,21	0,82	0,62	0,72			
27	0,25	0,20	0,23	0,99	0,77	0,88			
30	0,27	0,24	0,26	1,04	0,95	1,00	2,98	3,49	3,24

In Figur 4 sind die Mittelwerte dieser Tabelle eingetragen. Aus den Kurven erkennt man sofort, daß der Verlauf der

Reaktion bei beiden Jodiden sehr ähnlich ist. Je nach den einwirkenden Strahlengattungen sind 3 Kurvenpaare deutlich erkennbar. Die Zersetzung schreitet im Quarzglas und im Uviolglas stetig fort, in ersterem ist sie etwa doppelt so stark wie in letzterem; in gewöhnlichem Glas ist die Zunahme der Zersetzung zu Beginn der



Figur 4.

M Methyljodid in Benzol, gewöhnl. Glas.
---- *M* " " " Uviolglas.
—— *M* " " " Quarzglas.
P Propyljodid in Benzol, gewöhnl. Glas.
---- *P* " " " Uviolglas.
—— *P* " " " Quarzglas.

Reaktion größer als später. Ein Vergleich mit der Figur 1 ergibt, daß das Verhalten benzolischer Äthyl-, Methyl- und Propyljodidlösungen das gleiche ist, und daß also für die Deutung der beobachteten Erscheinungen auch die gleichen Betrachtungen wie oben Geltung haben. Mit steigendem Molekulargewicht scheint die Zersetzlichkeit der primären Alkyljodide etwas geringer zu werden. Im ganzen

unterscheiden sich die benzolischen Lösungen der untersuchten primären Jodide in ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Spektralgebiete so wenig voneinander, daß auch in anderen Lösungsmitteln keine wesentliche Abweichung zu erwarten war, und deshalb auch weitere Versuche mit anderen primären Jodiden unterbleiben konnten.

Isopropyljodid bleibt, im Dunkeln einen Monat lang, gleich den anderen Jodiden, unverändert.

Benzolische Lösung von Isopropyljodid $6^{1}/_{4}$ n.
1 ccm Substanz verbraucht ccm n/100 Thiosulfat.

Belichtungszeit in Viertelstunden	Glas			Uviolglas			Quarzglas		
	I	II	Mittel	I	II	Mittel	I	II	Mittel
3	0,88	1,04	0,96	1,10	1,20	1,15			
6	1,66	1,77	1,72	2,01	2,06	2,04			
9	2,29	2,45	2,37	2,76	2,89	2,83			
10							4,51	4,25	4,38
12	2,78	3,00	2,89	3,31	3,57	3,44			
15	3,38	3,55	3,47	3,91	4,42	4,17			
18	3,77	4,13	3,95	4,32	5,00	4,66			
20							7,15	7,13	7,14
21	4,11	4,40	4,26	5,05	5,85	5,45			
24	4,58	4,81	4,70	5,65	6,40	6,03			
27	5,17	4,96	5,07	6,09	6,93	6,51			
30	5,67	5,47	5,57	6,67	7,02	6,85	9,00	10,42	9,71

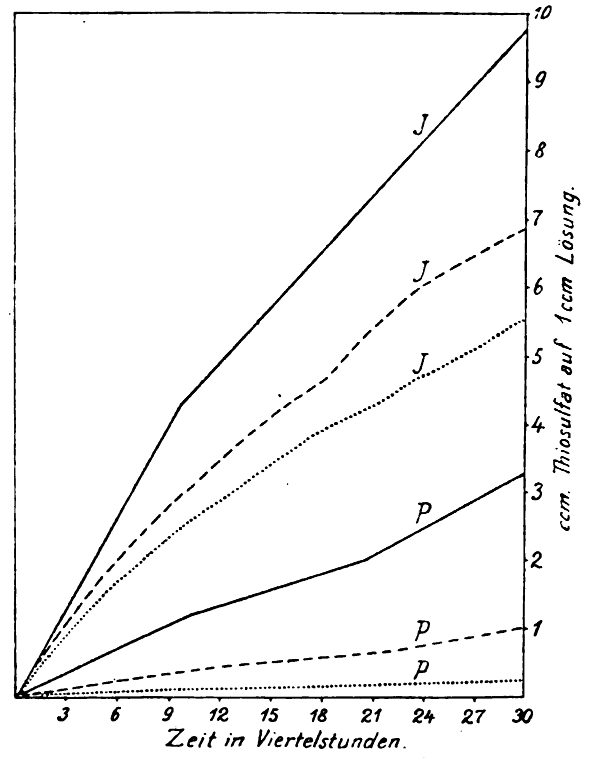
Auf Figur 5 sind die Mittelwerte dieser Versuche eingezeichnet. Da wegen der höheren Zahlenwerte für die Jodtiter ein kleinerer Maßstab gewählt werden mußte als in den früheren Figuren, sind zum Vergleich auch noch die Mittelwerte der Versuche mit benzolischer Lösung von primärem Propyljodid in gleichem Maßstab mit aufgezeichnet.

Entsprechend der vielfach beobachteten geringeren Beständigkeit sekundärer Paraffinderivate wird das Isopropyljodid durch das Licht viel stärker zersetzt als die primären Jodide. Die Gesamtwirkung des Lichts (im Quarzglas) ist hier dreimal stärker als bei dem isomeren Propyljodid. Noch auffallender als der Unterschied in der Gesamtwirkung des Lichts ist die abweichende Verteilung der Wirkung auf die verschiedenen Spektralgebiete. Bezeichnen wir mit Spektralbezirk I das von gewöhnlichem Glas durchgelassene Licht ($\lambda > 310\ \mu\mu$), mit II das von Uviolglas durchgelassene, aber von gewöhnlichem Glas absorbierte Licht ($\lambda\ 310 - 271\ \mu\mu$), mit III das von Quarzglas durchgelassene, aber von Uviolglas absorbierte

($\lambda < 271\ \mu\mu$), so erhalten wir für das Ende der Belichtung folgende Zahlen des Jodtiters:

Spektralbezirk	Propyljodid	Isopropyljodid
I	0,26	5,57
II	0,74	1,28
III	2,24	2,86

Während also die Spektralbezirke II und III auf Isopropyljodid nicht **sehr** viel stärker wirken als auf Propyljodid, wirkt der Spek-



Figur 5.

······ *J* Isopropyljodid in Benzol, gewöhnl. Glas.
-----*J* „ „ „ Uviolglas.
——*J* „ „ „ Quarzglas.
······ *P* Propyljodid „ „ gewöhnl. Glas.
----- *P* „ „ „ Uviolglas.
—— *P* „ „ „ Quarzglas.

tralbezirk I auf das sekundäre Jodid mehr als 20 mal so stark als auf das primäre Jodid. Von der gesamten Lichtwirkung kommen auf die verschiedenen Strahlengruppen, in Prozenten ausgedrückt:

Spektralbezirk	Propyljodid	Isopropyljodid
I	8 %	57 %
II	23	13
III	69	30

Das Spektrum des Isopropyljodids ist auf Figur 4 aufgezeichnet.

Die Spektren primärer Jodide, nämlich des Methyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Äthyljodids wurden von Crymble, Stewart und Wright[1]), das des letztgenannten Jodids außerdem von Ley und v. Engelhard[2]) bestimmt. Sie unterscheiden sich nicht wesentlich von dem des Isopropyljodids, so daß die Unterschiede in der Lichtabsorption nicht zur Erklärung der eigentümlichen Verschiedenheiten in dem photochemischen Verhalten zwischen primären Jodiden und dem sekundären Isopropyljodid herangezogen werden dürfen. Es bleibt also wohl nichts anderes übrig, als die Konstitutionsunterschiede für das abweichende Verhalten verantwortlich zu machen.

Da das photochemische Verhalten der primären Jodide und des sekundären Isopropyljodids in benzolischer Lösung so verschieden ist, wurde fernerhin der Reaktionsverlauf des Isopropyljodids auch in einer alkoholischen Lösung gemessen.

Alkoholische Lösung von Isopropyljodid.
1 ccm Substanz braucht ccm n/100 Thiosulfat.

Belichtungszeit in Viertelstunden	Glas			Uviolglas			Quarzglas		
	I	II	Mittel	I	II	Mittel	I	II	Mittel
3	1,00	1,07	1,04	1,24	1,36	1,30			
6	1,96	2,01	1,99	2,29	2,40	2,35			
9	2,65	2,24	2,45	2,55	2,71	2,63			
10							5,84	6,60	6,22
12	3,09	2,30	2,70	2,63	3,01	2,82			
15	3,33	2,43	2,91	3,08	3 36	3,22			
18	3,43	2,76	3,09	3,88	4,16	4,02			
20							7,82	7,70	7,76
21	3,53	3,09	3,31	4,75	4,97	4,86			
24	3,59	3,49	3,54	5,81	5,99	5,90			
27	3,88	3,99	3,94	6,80	6,94	6,87			
30	4,24	5,25	4,75	8,04	8,75	8,40	8,84	10,20	9,02

Der Verlauf der Reaktion ist im großen und ganzen dem in benzolischer Lösung ähnlich. Im einzelnen ist das Ansteigen des Jodtiters nicht so regelmäßig, eine Erscheinung, die ähnlich wie

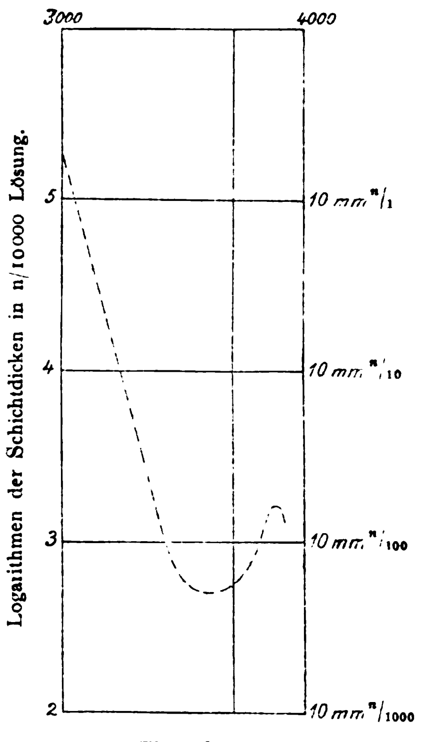
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43.** 1184. 1910.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **74.** 37. 1919.

das Verhalten alkoholischer Äthyljodidlösungen auf eine chemische Einwirkung des Jods auf das Lösungsmittel zurückzuführen sein dürfte.

Benzolische Lösung von Jodbenzol.

Zeigte sich so bei den Alkyljodiden ein sehr bedeutender Einfluß der Konstitution auf die Lichtempfindlichkeit, so sollte nun



Figur 6.
---- Isopropyljodid in Äther.

auch die Lichtwirkung auf ein Aryljodid untersucht werden. Hierzu wurde das einfachste dieser Jodide, das Jodbenzol gewählt. Im Dunkeln blieb dieses Präparat, gleich den anderen untersuchten Jodiden mehrere Jahre farblos. Das Jodbenzol wurde in benzolischer Lösung von normaler Konzentration untersucht. Zum Vergleich wurde eine benzolische Lösung des Äthyljodids von gleicher Konzentration in Quarzglas mitbelichtet. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

n/1 benzolische Lösung von Jodbenzol.
1 ccm Substanz verbraucht ccm n/100 Thiosulfat.

n/1 benzolische Lösung von Äthyljodid

Belichtungszeit in Viertelstunden	Glas			Uviolglas			Quarzglas			Quarzglas (Äthyljodid)		
	I	II	Mitt.	I	II	Mitt.	I	II	Mitt.	I	II	Mittel
4	0,06			0,09								
8	0,08	0,12	0,10	0,12	0,39	0,26	0,39	0,54	0,47			
9										0,78	0,99	0,89
12	0,09			0,17								
16	0,10	0,15	0,13	0,18	0,44	0,31	0,66	0,87	0,77			
17										1,17	1,67	1,42
20	0,12			0,27								
24	0,15	0,18	0,17	0,39	0,66	0,53	0,99	1,14	1,07	1,90	2,30	2,10

Um einen genauen Vergleich mit den anderen Ergebnissen zu ermöglichen, wurde eine benzolische Äthyljodidlösung von $6^1/_4$fach normaler mit einer solchen von einfach normaler Konzentration verglichen.

Benzolische Lösung von Äthyljodid.
Gefäße aus Quarzglas.

Belichtungszeit in Viertelstunden	n/1	$6^1/_4$ n.
9	0,66	0,81
17	1,41	1,77
24	2,08	2,61

Hiernach ist die Wirkung der langwelligeren Strahlen auf Jodbenzol nahezu die gleiche wie auf primäre Alkyljodide. Die kurzwelligeren Strahlen führen dagegen beim Jodbenzol eine wesentlich geringere Zersetzung herbei als bei den anderen Jodiden.

Äthylbromid.

Äthylbromid bleibt in gewöhnlichem oder in Uviolglas bei halbstündiger Belichtung mit einer Eisenbogenlampe in 15 cm Entfernung vollkommen farblos. Im Quarzreagenzrohr wird es in gleicher Zeit hellgelb. Bei längerer Belichtung einer $6^3/_4$-normalen Tetrachlorkohlenstofflösung[1]) im Quarzglasgefäß mit der Quarzquecksilberlampe ergaben sich folgende Werte des Bromtiters:

[1]) Wegen der substituierenden Wirkung des Broms war die Verwendung wasserstoffhaltiger Lösungsmittel, wie Benzol oder Äthylalkohol nicht angezeigt.

Belichtungszeit in Viertelstunden	1 ccm verbraucht ccm n/100 Thiosulfat
10	0,33
20	0,07
30	0,16

Der Bromtiter steigt also nicht stetig, sondern wechselt ganz unregelmäßig, eine Erscheinung, die wohl auf eine besonders im Licht stark auftretende Substitution des Bromids durch das Brom zurückzuführen ist.

II. Jodlösungen.

Bei den voranstehenden Versuchen wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, daß stark belichtete braune alkoholische Äthyljodidlösungen beim Verdünnen mit Benzol nicht die sonst auftretende rote, sondern eine gelbe Lösung gaben. Da diese Erscheinung über den Zustand des Jods in seinen Lösungen Aufschluß geben konnte, wurden zunächst einige orientierende Versuche ausgeführt und dann exakte optische Messungen angeschlossen.

Orientierende Versuche.

Einprozentige alkoholische Jodlösungen gaben bei der Verdünnung mit Benzol oder Chloroform sofort rote Lösungen, ebenso nach $2^1/_2$ monatlicher Aufbewahrung im Dunkeln oder ebenso langer Belichtung in der Sonne. Nach 20 stündiger Belichtung mit der Quarzquecksilberlampe im Quarzgefäß gaben sie, mit Benzol oder Chloroform verdünnt, gelbe Lösungen.[1]) Eine Vorbelichtung des Jods hat auf diese Erscheinungen keinen Einfluß.

Beim Erwärmen rötet sich eine solche gelbe Benzol- oder Chloroformlösung, die Farbe geht aber beim Abkühlen wieder in Gelb zurück. Auch bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen treten diese Erscheinungen in gleicher Weise auf.

Ist eine Lösung ein- oder mehrmals erwärmt worden, so ist ihre gelbe Farbe viel lichtbeständiger geworden, als die einer nicht erwärmten Lösung. Ein Erwärmen der alkoholischen Jodlösung oder des Verdünnungsmittels vor dem Vermischen hat keine erhöhte Lichtbeständigkeit der später gemischten Lösung zur Folge.

Im Sonnenlicht wurden die gelben Lösungen in wenigen Minuten rot und behielten diese Farbe auch im Dunkeln bei. Der Farbenumschlag erfolgte

[1]) Die Titration mit Benzol als Indikator wird hierdurch nicht beeinträchtigt, da die gelben benzolischen Lösungen durch Zusatz mit Wasser sofort rot werden.

hinter ammoniakalischer	Kupfersulfatlösung	in weniger als 5	Min.
„	Monochromatlösung	„ „ „ 5	„
„	Bichromatlösung	„ 5—10	„
„	dunkelrotem Glas	„ 10—30	„ .

Im Dunkeln blieb die gelbe Farbe mehrere Stunden bestehen.

Diese Erscheinungen traten nur bei alkoholischen, nicht aber bei Benzol- und Tetrachlorkohlenstofflösungen auf.

Absorptionsspektren alkoholischer Jodlösungen.

Über die Absorptionsspektren alkoholischer Jodlösungen liegen sehr widersprechende Angaben vor. Crymble, Stewart und Wright[1]) fanden Bänder bei den Schwingungszahlen $mm/\lambda = 2100$ und 3450, dazwischen ein Gebiet größerer Durchlässigkeit.

Waentig[2]) beobachtete dagegen zwei tiefe Bänder bei $mm/\lambda = 2800$ und 3450. Ley und v. Engelhardt[3]) zeigten, daß eine frische alkoholische Jodlösung nur ein Band bei $mm/\lambda = 2200$ aufweist, daß aber im Laufe der Zeit zwei weitere Absorptionsbänder bei den Schwingungszahlen $mm/\lambda = 2800$ und 3450 auftreten, die sich, besonders unter der Einwirkung des Lichts, immer mehr vertiefen. Die abweichenden Angaben der anderen Autoren erklären Ley und v. Engelhardt dadurch, daß den zuerstgenannten Forschern mehr oder weniger stark zersetzte Lösungen vorgelegen hätten.

Nach Crymble, Stewart und Wright[4]) hat das Spektrum des Kaliumtrijodids in alkoholischer, nach Tinkler[5]) auch in wäßriger Lösung zwei tiefe Bänder bei $mm/\lambda = 2800$ und 3450. Um nun zu erfahren, ob diese beiden Bänder auch in unserem, durch Licht stark veränderten Lösungen auftreten würden, wurde das Spektrum einer 20 Stunden im Quarzglas mit der Quarzquecksilberlampe belichteten alkoholischen Jodlösung aufgenommen.[6]) Diese

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43.** 1185. 1910.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **68.** 526. 1909.

[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. **72.** 58. 1911.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43.** 1185. 1910.

[5]) Journ. Chem. Soc. **91.** 998. 1907.

[6]) Zur Aufnahme des Spektrums diente, wie bei allen hier beschriebenen Versuchen ein Spektrograph mit Quarzoptik von Steinheil. Die Kurve entspricht dem Wert der Schichtdicke, bei welchem noch eine Einwirkung auf die Platte erkannt werden konnte. Der Schwellenwert der Platte wurde durch Abkürzen der

Absorptionskurve findet sich auf Figur 7, in der zum Vergleich auch die von Crymble, Stewart und Wright[1]) ermittelte Kurve des Kaliumtrijodidspektrums eingezeichnet ist.

Die Übereinstimmung beider Spektra ist sehr auffallend. Die Maxima der Absorption liegen an derselben Stelle, die der Jodlösung um etwa 0,3 (im Logarithmus der Schichtdicke ausgedrückt) höher. Da die Konzentration bei uns auf Atome Jod, bei Crymble, Stewart und Wright auf Moleküle Trijodid bezogen ist, wird die

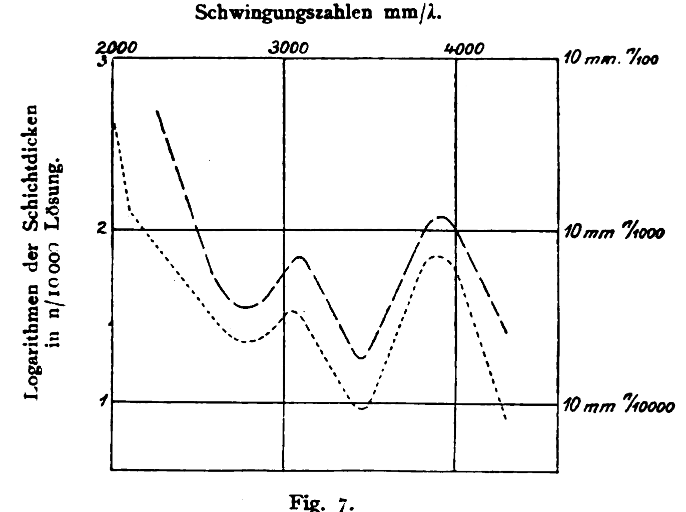


Fig. 7.

– – – Jod in Alkohol äußerst stark belichtet.

.... Kaliumtrijodid nach Crymble, Stewart und Wright.

Übereinstimmung vollständig. Es ist also in unserer Lösung eine Substanz vorhanden, die (auf das Molekül J_3 berechnet) die gleiche Verteilung und die gleiche Intensität der Absorption besitzt wie Kaliumtrijodid (auf das Molekül KJ_3 berechnet).

Diese Substanz dürfte das Wasserstofftrijodid sein — eine Annahme, die das oben erwähnte Verhalten der gelben benzolisch-alkoholischen Jodlösungen beim Erwärmen und bei der Belichtung

bei den Spektralaufnahmen angewandten Zeit bis auf den tausendsten Teil erreicht. Unter Berücksichtigung der von Schwarzschild (Eders Handbuch d. Photogr. III. 228. 5. Aufl. 1902) gefundenen Schwächung von der photographischen Reziprozitätsregel würde daraus eine Abweichung des Lichts auf etwa $^1/_{200}$ bis $^1/_{1000}$ der ursprünglichen Lichtstärke folgen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 43. 1185. 1910.

befriedigend erklärt. Beim Erwärmen findet eine Dissoziation des Trijodids statt, die beim Erkalten rückläufig wird.

$$HJ_3 \rightleftharpoons HJ + J_2 .$$

Das Gleichgewicht dieses Systems ist also bei niederer Temperatur stark nach links, bei höherer nach rechts verschoben. Im Lichte findet entweder direkt eine Oxydation des Trijodids statt,

$$2 HJ_3 + O = H_2O + 3 J_2 ,$$

oder es wird das Trijodid ebenso wie beim Erwärmen zunächst dissoziiert und dann der gebildete Jodwasserstoff oxydiert.

$$2 HJ + O = H_2O + J_2 .$$

Der Farbenumschlag bei Zusatz von Wasser erklärt sich dadurch, daß dem System

$$HJ_3 \rightleftharpoons HJ + J_2$$

der Jodwasserstoff entzogen wird.

Einwirkung verschiedener Spektralgebiete auf eine alkoholische Jodlösung.

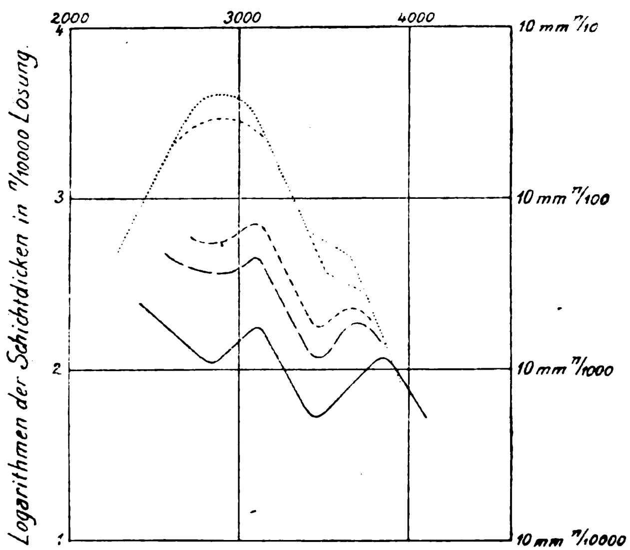
Um den Einfluß der verschiedenen Spektralgebiete auf die Zustandsänderung alkoholischer Jodlösungen festzustellen, wurden diese in gewöhnlichem, Uviol- und Quarzglas 4 Stunden in 14 cm Entfernung mit der Quarzquecksilberlampe belichtet und dann spektrographisch untersucht. Die hieraus sich ergebenden Absorptionsspektra sind auf Figur 8 eingezeichnet, auf der sich auch die Kurven einer frischen alkoholischen Jodlösung und einer 4 Stunden im Dunkeln aufbewahrten befinden.

Das Spektrum der im Dunkeln gehaltenen Lösung ist gegenüber dem der frischen nur sehr wenig verändert, während die belichteten Lösungen die beiden Bänder des Trijodidspektrums bei $mm/\lambda = 2800$ und 3450 deutlich zeigen. Die Tiefe der Bänder ist am größten im Quarzglas, im Uviolglas größer als in gewöhnlichem Glas.

Für die genauere Auswertung dieser Ergebnisse ist es notwendig, sich die Veränderungen klar zu machen, die ein Absorptionsspektrum erfährt, wenn eine Substanz sukzessive in eine andere übergeht. Der Kurvenzug eines Spektrums entspricht einer bestimmten, von den Versuchsbedingungen abhängigen Schwächung der ursprünglichen Lichtintensität. Durch Umwandlung eines Teiles der ursprünglichen Substanz in eine andere wird zunächst die Konzentration der ursprünglichen Substanz vermindert. Die

dieser Komponente entsprechende Absorptionskurve ist um den Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses nach oben zu verschieben. Zu dieser Absorption addiert sich die der neugebildeten Substanz, deren Absorptionsspektrum (um den Logarithmus des Verhältnisses ihrer Konzentration zu der einer 100 prozentigen nach oben verschoben) einzuzeichnen ist. Die Kurve der Gesamtabsorption muß in allen ihren Teilen tiefer liegen, als die untere Kurve,





Figur 8.

Jod in Alkohol n/250 frische Lösung.
·· ···· „ „ „ nach 4 Stunden im Dunkeln.
- - - - „ „ „ „ 4 „ Belichtung in gew. Glas.
— — — „ „ „ „ 4 „ „ „ Uviolglas.
——— „ „ „ „ 4 „ „ „ Quarzglas.

und zwar liegt sie an jeder Stelle um so tiefer unter der unteren Kurve, je geringer der Abstand der oberen Kurve von der unteren ist. Den Betrag, um welchen die Kurve der Gesamtabsorption unter die tiefere Kurve der Einzelabsorptionen zu setzen ist, ergibt folgende Überlegung: Bezeichnen wir mit J_0 die Intensität des ursprünglichen Lichts, mit J diejenige des durchgelassenen, mit e den Extinktionskoeffizienten und mit d die Schichtdicke, so ist $J = J_0\ 10^{-ed}$. Ferner sei mit e_1 der Extinktionskoeffizient der stärker absorbierenden Substanz, mit e_2 derjenige der schwächer absorbierenden, mit d_1 die

Schichtdicke der stärker absorbierenden Substanz, mit d_2 die der schwächer absorbierenden bezeichnet. Weiter bedeute d_3 die Schichtdicke einer Substanz, deren Extinktionskoeffizient gleich der Summe der Extinktionskoeffizienten der beiden anderen Substanzen ist. Da nun in unserem Falle $\frac{J_0}{J}$ konstant ist, folgt:

$$e_1 d_1 = e_2 d_2; \quad e_2 = \frac{e_1 d_1}{d_2}; \quad (e_1 + e_2) d_3 = e_1 d_1 .$$

folglich

$$\frac{d_1}{d_3} = \frac{e_1 + \frac{e_1 d_1}{d_2}}{e_1} = 1 + \frac{d_1}{d_2} \cdot$$

folglich:

$$\log d_1 - \log d_3 = \log [1 + \text{num} \log (\log d_1 - \log d_2)];$$

$\log d_1 - \log d_3$ aber ist der Betrag, um den die Kurve der Gesamtabsorption unter die tiefere Kurve der Einzelabsorptionen gesetzt werden muß, $\log d_1 - \log d_2$ die Differenz zwischen den beiden Kurven der Einzelabsorptionen.

Führt man in unserem Falle für verschiedene Konzentrationen die eben beschriebene Konstruktion aus, unter der Annahme, daß ein Stoff mit dem Absorptionsspektrum einer frischen alkoholischen Jodlösung (Figur 8, oberste Kurve) in eine Substanz mit dem Spektrum einer äußerst starkbelichteten Jodlösung (Figur 7, obere Kurve) übergeht, so erhält man eine Schar von Kurven, die mit den auf Figur 8 gezeichneten und mit den von Ley und v. Engelhardt[1]) veröffentlichten vollständig übereinstimmen.

Die im Dunkeln gehaltene Lösung entspricht annähernd einem Gehalt von . . . . $^1/_2$ %

in gewöhnlichem Glas belichtete Lösung entspricht annähernd einem Gehalt von . . . . 10 %

in Uviolglas belichtete Lösung entspricht annähernd einem Gehalt von . . . . 15 %

in Quarzglas belichtete Lösung entspricht annähernd einem Gehalt von . . . . 40 %

an der das Trijodidspektrum gebenden Substanz.

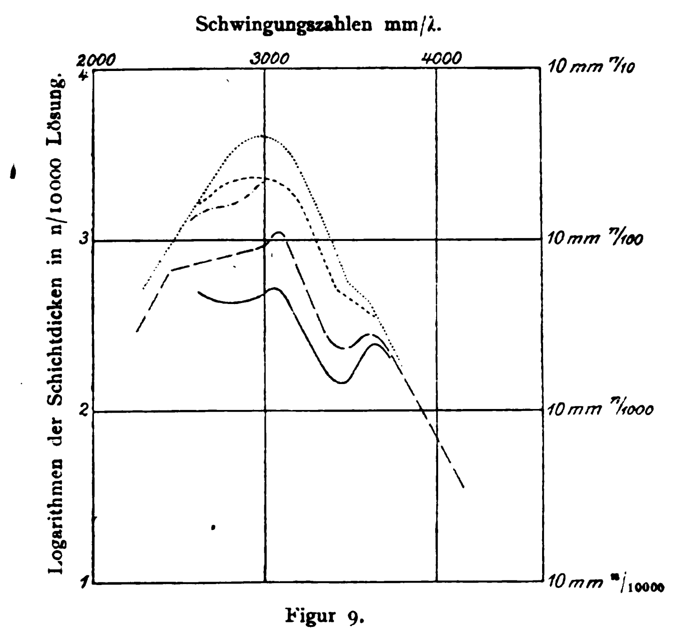
Auch hier zeigt sich wieder die besonders starke Wirkung des kurzwelligen ultravioletten Lichtes.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 72. 58. 1911.

Einfluß eines Wassergehaltes auf die Veränderlichkeit alkoholischer Jodlösungen.

Um diesen Einfluß zu ermitteln, wurden vier verschiedene Lösungen, nämlich

1. eine n/100 alkoholische Jodlösung (enthaltend vier Volumprozent Wasser) frisch,
2) die gleiche Lösung nach $1\frac{1}{2}$ Stunden,
3) Lösung 1 mit absolutem Alkohol auf n/1000 verdünnt,



Figur 9.

.... Jod in wasserhaltigem Alkohol n/100 frisch
\- - „ „ „ „ „ $1\frac{1}{2}$ Stunde alt.
_ _ _ Lösung 1 verdünnt mit wasserfreiem Alkohol auf n/1000.
——— „ 2 „ „ wasserhaltigem „ „ n/1000.
.... Jod in wasserfreiem Alkohol n/100.

4) Lösung 2 mit wasserhaltigem Alkohol auf n/1000 verdünnt, spektrographisch untersucht.

In Figur 9 sind diese Absorptionskurven eingezeichnet. Zum Vergleich ist auch das Spektrum einer n/100 Jodlösung in absolutem Alkohol angegeben.

Aus der Figur ergibt sich, daß schon die frische wäßrig alkoholische Lösung für Strahlen von den Schwingungszahlen $^{mm}/_{\lambda}$ = 2600—3500 weniger durchlässig ist als eine Lösung in absolutem Alkohol. n/100 und n/250 Lösungen in absolutem Alkohol haben

die gleiche Absorption, dagegen ist das Spektrum einer auf n/1000 verdünnten Lösung in wäßrigem Alkohol von dem einer n/100 Lösung sehr verschieden. In den n/1000 Lösungen treten die Absorptionsbänder des Trijodidspektrums auf, und erreichen, wenn zum Verdünnen statt absolutem wasserhaltiger Alkohol verwendet wird, eine beträchtliche Tiefe. Das Spektrum einer stark zersetzten, 20 Stunden mit der Quarzquecksilberlampe belichteten Lösung (Figur 6) wird durch Zusatz von 2% Wasser oder durch Verdünnen auf n/1000 nicht verändert. Auch dieses Verhalten zeigt, daß sowohl in der frischen, absolut alkoholischen Lösung, wie auch in der äußerst stark zersetzten Lösung einheitiiche Substanzen vorliegen, in den Zwischenstufen dagegen sehr veränderliche Gemische.

Ist Wasserstofftrijodid vorhanden, so muß sich der Jodtiter entsprechend der Veränderung des Spektrums vermindern.[1]

Jod in wasserfreiem Alkohol.

Titer der frischen Lösung	3,98 ccm n/100 Thiosulfat	auf 10 ccm Lösung
„ nach 10 Wochen im Dunkeln . .	3,94 „ „ „	
„ „ „ „ „ Tageslicht . .	3,93 „ „ „	

Jod in wasserhaltigem Alkohol.

Titer der frischen Lösung	4,09 ccm n/100 Thiosulfat	auf 10 ccm Lösung
„ nach 10 Wochen im Dunkeln . .	3,98 „ „ „	
„ „ „ „ „ Tageslicht . .	3,93 „ „ „	

Jod in wasserfreiem Alkohol.

Titer der frischen Lösung	4,13 ccm n/100 Thiosulfat	auf 10 ccm Lösung
„ nach 7 Stunden Belichtung mit der Quecksilberlampe im Quarzgefäß .	3,89 „ „ „	

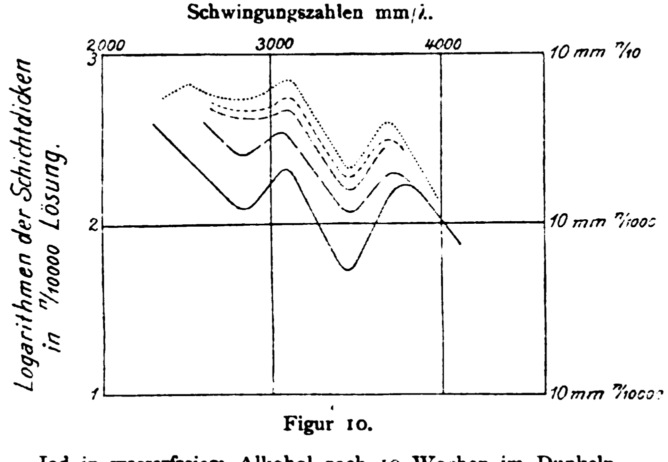
Auf Figur 10 sind die Spektra dieser Lösungen dargestellt.

Berechnet man aus den Spektren den Prozentgehalt der Lösung an veränderter Substanz und vergleicht die so gefundenen Zahlen mit der Abnahme des Jodtiters, so ergibt sich:

		Beobachtete Abnahme des Titers.	Aus dem Spektrum berechneter Gehalt an verändertem Jod.
Jod in wasserfreiem Alkohol nach 10 Wochen	im Dunkeln	1 %	6 %
	im Licht	$1^1/_4$ %	8 %
Jod in wasserhaltigem Alkohol nach 10 Wochen	im Dunkeln	$2^3/_4$ %	10 %
	im Licht	$4^1/_2$ %	12 %
Jod in wasserfreiem Alkohol nach 7 Stdn. Belichtung mit der Quarzlampe		6 %	30 %

[1]) Daß sich der Jodtiter der offizinellen Jodtinktur beim Lagern unter Bildung von Jodwasserstoff vermindert, ist übrigens schon lange bekannt.

Wenn die Änderung des Spektrums durch Bildung von Wasserstofftrijodid bewirkt wird, muß der aus dem Spektrum berechnete Gehalt an verändertem Jod doppelt so groß sein als die Abnahme des Jodtiters; denn ein Molekül des entstandenen, den Titer vermindernden Jodwasserstoffs braucht zum Übergang in Trijodid zwei Atome Jod. Die durch die Verminderung des Jodtiters herbeigeführte Änderung des Spektrums kann vernachlässigt



Figur 10.

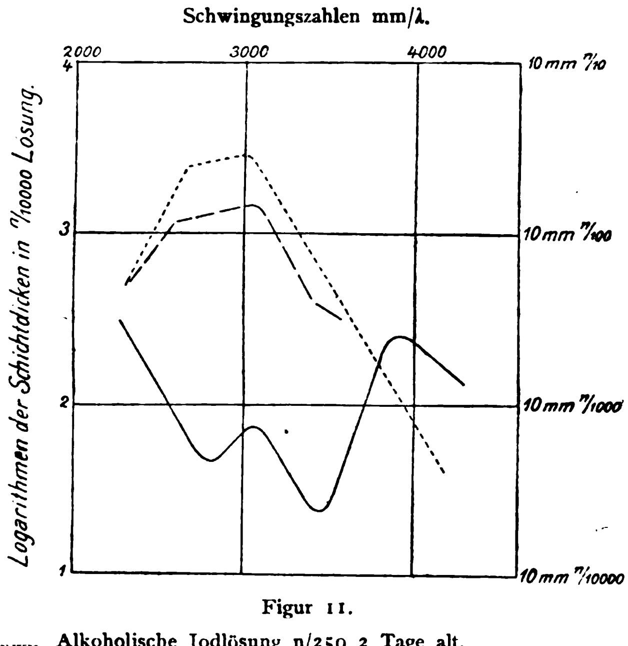
Jod in wasserfreiem Alkohol nach 10 Wochen im Dunkeln.
······ „ „ „ „ „ 10 „ „ Sonnenlicht.
- - - „ „ wasserhaltigem „ „ 10 „ „ Dunkeln.
— — „ „ „ „ „ 10 „ „ Sonnenlicht.
—— „ „ wasserfreiem „ „ 7 Stunden Belichtung im Quarzgefäß mit der Quarzquecksilberlampe.

werden, da selbst bei einer Abnahme des Titers um 10 % sich nur eine Verschiebung der Kurve um 0,05 im Logarithmus ergeben würde.

Zieht man in Betracht, daß die Methode der Berechnung des Prozentgehaltes aus den Absorptionsspektren auf quantitative Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, so stimmen die Befunde in wasserhaltigem Alkohol befriedigend mit einander überein. In wasserfreiem Alkohol ist der auf spektrometrischem Wege ermittelte Gehalt an verändertem Jod mehrmals größer als sich aus der Abnahme des Jodtiters ergeben würde. Möglicherweise liegen hier Additionsverbindungen von mehreren Molekülen J_2 an ein Molekül Jodwasserstoff vor.

Einfluß von Platinschwamm auf die Veränderung von Jodlösungen.

Waentig[1]) fand, daß die elektrische Leitfähigkeit einer alkoholischen Jodlösung durch Einwirkung feinverteilten Platins stark zunahm. Archibald und Patrick[2]) haben ohne Kenntnis der Waentigschen Arbeit die gleiche Beobachtung gemacht. Da hier anscheinend der gleiche Vorgang vorliegt, wie bei der Belichtung,



Figur 11.

...... Alkoholische Jodlösung n/250 2 Tage alt.
- - - „ „ „ mit Platinschwamm 2 Tage alt.
—— „ „ „ „ „ 3 Monate alt.

wurden mit Platinschwamm versetzte alkoholische Jodlösungen auf ihr Verhalten zu Benzol und auf ihr Absorptionsspektrum untersucht.

Eine einprozentige alkoholische Jodlösung, 16 Tage mit Platinschwamm im Dunkeln gehalten, gibt bei der Verdünnung mit Benzol eine gelbe Lösung, während eine gleiche Lösung ohne Platinschwamm nach derselben Zeit mit Benzol sofort eine rote Flüssigkeit gibt. Die gelbe Lösung wird sowohl im Tageslicht wie auch beim Erwärmen rot. Aber während die durch Licht entstandene rote Färbung beständig ist, geht auch hier (vgl. S. 58) die durch

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 68. 561. 1909.
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. 34. 369. 1912.

Erwärmen herbeigeführte Farbe beim Abkühlen wieder in Gelb zurück. Diese Erscheinungen treten ebenso bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen auf. Das Verhalten der mit Platinschwamm behandelten Lösungen entspricht also vollständig dem der stark mit ultraviolettem Licht bestrahlten alkoholischen Jodlösungen, nur ist die Lichtempfindlichkeit der gelben benzolischen Lösung nicht so groß und deshalb auch die Verminderung der Lichtempfindlichkeit durch das Erwärmen nicht so auffallend.

Eine Probe der 16 Tage mit Platinschwamm behandelten Lösung, mit Wasser versetzt und mit Schwefelkohlenstoff von Jod befreit, reagiert sauer und gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, eine weitere Stütze für die Annahme der Bildung von Wasserstofftrijodid.

Auf Figur 11 ist das Absorptionsspektrum einer 2 Tage alten n/250 alkoholischen Jodlösung mit und ohne Einwirkung von Platinschwamm aufgezeichnet, ebenso das einer alkoholischen Lösung gleicher Konzentration, die drei Monate unter der Einwirkung von Platinschwamm gestanden hatte.

Man erkennt, daß schon nach 2 tägiger Einwirkung des Platinschwammes die beiden für das Trijodid charakteristischen Bänder bei $mm/\lambda = 2800$ und 3450 in die Erscheinung treten. Bei längerer Einwirkung des Platinschwammes erreichen sie etwa die gleiche Tiefe wie durch sehr lange fortgesetzte Bestrahlung mit kurzwelligem ultravioletten Licht.

Wirkung des Lichts auf methylalkoholische Jodlösungen.

Figur 12 zeigt die Spektra n/250 methylalkoholischer Jodlösungen frisch und nach 4stündiger Belichtung mit der Quarzquecksilberlampe in gewöhnlichem Glas, Uviolglas und Quarzglas.

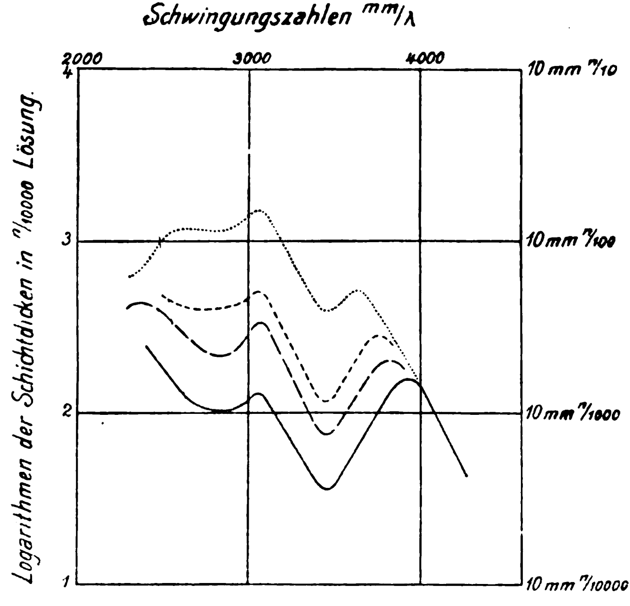
Im Gegensatz zu der äthylalkoholischen Lösung treten in der methylalkoholischen schon in der frischen Lösung die Bänder des Trijodids bei $mm/\lambda = 2800$ und 3450 auf. Sonst ist die Einwirkung des Lichts der Quarzquecksilberlampe die gleiche wie auf äthylalkoholische Jodlösungen.

Einwirkung des Lichts auf Jodlösungen in Propylalkohol und Isopropylalkohol.

Eine Lösung von Jod in primärem Propylalkohol ließ kein von einer äthylalkoholischen Lösung wesentlich abweichendes Verhalten

erwarten. Deshalb beschränkten wir uns darauf, eine Jodlösung in Propylalkohol einmal frisch und einmal nach vierstündiger Belichtung mit der Quarzquecksilberlampe in Uviolglas auf das Absorptionsspektrum zu untersuchen (Figur 8, obere und mittlere Kurve).

Bei der Untersuchung der Jodlösung in Isopropylalkohol mußte man von so intensiven Belichtungen absehen, weil sie schon nach 18stündigem Stehen im Dunkeln bei der Verdünnung mit Benzol gelb bleibt, also überwiegend Trijodid enthält. Deshalb wurde nur



Figur 12.

Jod in Methylalkohol, frisch.
...... „ „ „ nach 4 Stunden Belichtung in gewöhnl. Glas.
– – – „ „ „ „ 4 „ „ „ Uviolglas.
——— „ „ „ „ 4 „ „ „ Quarzglas.

die 18 Stunden im Dunkeln gehaltene Lösung mit Äthylalkohol auf n/250 und n/2500 verdünnt und dann spektrographisch aufgenommen. Die Spektra der verschiedenen Konzentrationen stimmten im wesentlichen überein. Die untere Kurve auf Figur 13 zeigt das gefundene Spektrum.

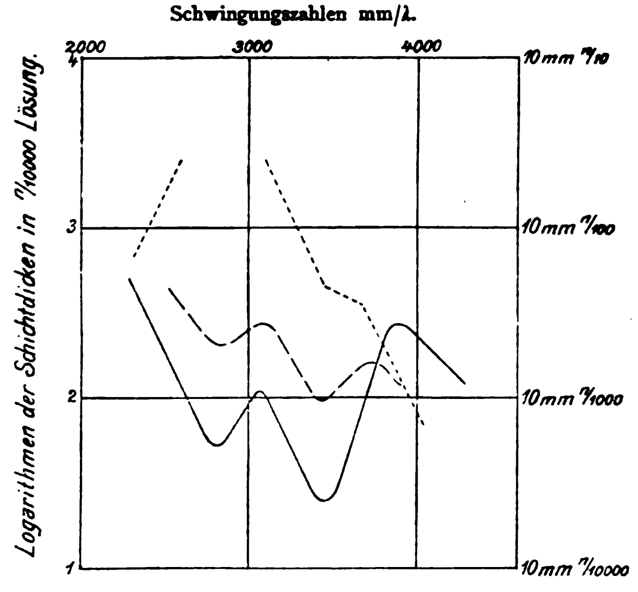
Wie im Verhalten der isopropylalkoholischen Jodlösung gegen Benzol, so zeigt sich auch in ihrem Spektrum die größere Reaktionsfähigkeit des sekundären gegenüber den primären Alkoholen.[1]) Die

[1]) Diese Erscheinung ist analog mit der größeren Zersetzlichkeit des Isopropyljodids gegenüber den primären Jodiden.

Trijodidbänder erreichen selbst im Dunkeln schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine Tiefe, wie sie in primären Alkoholen nur durch eine sehr lange Einwirkung des Lichts der Quecksilberlampe erzielt werden kann.

Jodlösung in sekundärem Butylalkohol.

Da die größere Zersetzlichkeit der isopropylalkoholischen Lösung auf die Konstitution dieses sekundären Alkohols zurückzuführen sein dürfte, wurde weiterhin noch das Verhalten einer Lösung von Jod in sekundärem Butylalkohol untersucht. Auch diese Lösung war in der Tat viel unbeständiger als die Lösung in primären Alkoholen. Sie gab nach 8 tägiger Aufbewahrung im Dunkeln mit Benzol verdünnt eine orangefarbige lichtempfindliche Lösung, während Methyl-, Äthyl- und primärer Propylalkohol unter gleichen Bedingungen in gleicher Zeit mit Benzol verdünnt sofort rote Lösungen gaben.



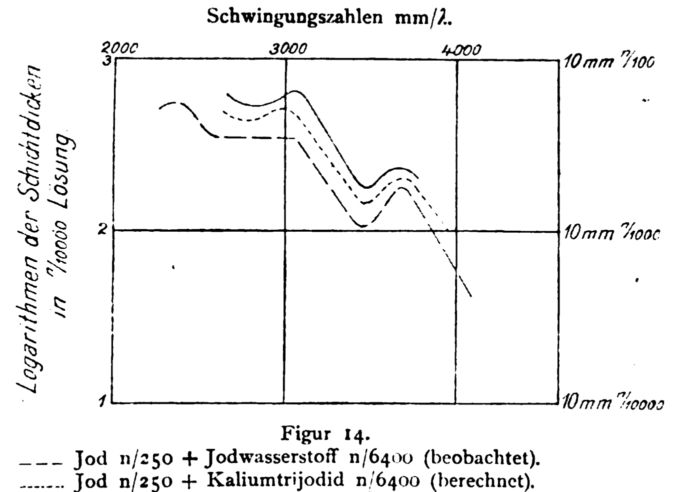
Figur 13.

...... Jod in Propylalkohol, frisch.
––– „ „ „ nach 4 Stunden Belichtung im Uviolglas.
—— „ „ Isopropylalkohol, nach 18 Stunden im Dunkeln.

Zusatz von Jodwasserstoff zu alkoholischer Jodlösung.

Wird das Verhalten belichteter alkoholischer Jodlösungen durch einen Gehalt von Wasserstofftrijodid bedingt, so müssen die

gleichen Erscheinungen wie durch Belichten auch durch Zusatz von Jodwasserstoff zu alkoholischen Jodlösungen herbeigeführt werden. Gibt man zu einer Lösung von Jod in Alkohol eine alkoholische Lösung von Jodwasserstoff, so erhält man nach dem Verdünnen mit Benzol eine gelbe Flüssigkeit, die im Licht rot wird. Figur 14 zeigt das Spektrum einer Lösung, welche das Jod in n/250 und den Jodwasserstoff in n/6400 Konzentration enthält. Zum Vergleich sind noch zwei andere Kurven eingezeichnet, nämlich erstens eine Kurve, die sich aus der Summe der Absorptionen



Figur 14.

--- Jod n/250 + Jodwasserstoff n/6400 (beobachtet).
.... Jod n/250 + Kaliumtrijodid n/6400 (berechnet).
—— Äthylalkoholische Jodlösung 4 Stunden in gewöhnl. Glas belichtet.

von n/250 Jod und n/6400 Trijodid berechnen würde, zweitens das Spektrum einer 4 Stunden mit der Quarzquecksilberlampe in gewöhnlichem Glas belichteten alkoholischen Jodlösung.

Die Übereinstimmung dieser drei Kurven ist ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von Wasserstofftrijodid in belichteten alkoholischen Jodlösungen.

Alkoholische Jodlösungen mit Alkalihaloiden.

Setzt man zu einer Lösung von Jod in Alkohol Kaliumjodid oder Natriumjodid, so erhält man beim Verdünnen mit Benzol oder Chloroform gelbe Lösungen, die im Licht gelb bleiben. Daraus kann geschlossen werden, daß Kaliumtrijodid und Natriumtrijodid lichtbeständiger sind als Wasserstofftrijodid. Alkoholische Jodlösungen, mit Kaliumbromid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Cäsiumchlorid behandelt, geben beim Verdünnen mit Benzol oder Chloroform sofort rote Lösungen, also keine Additionsverbindungen.

Alkoholische Jodlösungen mit organischen Jodiden.

Belichtet man Lösungen von Jod in Äthylalkohol oder Methylalkohol, denen Methyljodid, Äthyljodid oder Isopropyljodid zugesetzt ist, einige Tage in der Sonne, so erhält man nach Verdünnen mit Benzol gelbe lichtempfindliche Lösungen. Auch hier geht mit Isopropyljodid die Veränderung am schnellsten vor sich. Jodlösungen in Äthylalkohol oder Methylalkohol ohne Zusatz geben unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Benzol rote Lösungen, sind also wesentlich beständiger. Von Spektralaufnahmen der alkyljodidhaltigen Lösungen wurde abgesehen, weil die Jodide im ultravioletten Licht stark absorbieren.

Jodlösungen in Äther, Anisol und Phenetol.

Da Sauerstoff in ätherartiger Bindung die Neigung hat, Additionsverbindungen zu geben, wurden auch Versuche mit Jodlösungen in Äther, Anisol und Phenetol angestellt. Jod in Äther gelöst, gibt frisch und belichtet mit Benzol verdünnt, immer sofort rote Lösungen. Das Spektrum einer 4 Stunden mit der Quarzquecksilberlampe im Quarzgefäß belichteten ätherischen Jodlösung war dasselbe, wie das einer frischen Lösung; es war mit dem von Ley und v. Engelhardt[1]) angegebenen identisch. In Anisol und Phenetol löst sich Jod mit tiefroter Farbe. Die Lösung gibt frisch wie belichtet bei der Verdünnung mit Benzol immer sofort rote Flüssigkeiten. Eine dem Trijodid entsprechende Additionsverbindung tritt also in Äther, Anisol und Phenetol nicht auf.

Jod und Dimethylpyron.

Dimethylpyron bildet mit Jod leicht Additionsverbindungen, wie Hantzsch und Denstorff[2]) durch kryoskopische Untersuchungen nachgewiesen haben.

Wird ein Atom Jod mit fünf Molekülen Dimethylpyron digeriert und dann in Benzol oder Chloroform gelöst, so gibt es eine gelbe Lösung; wird dagegen zuerst das Jod gelöst und dann das Dimethylpyron dazugegeben, so wird die rote Farbe der Lösung zunächst gar nicht geändert. Im Laufe der Zeit nehmen aber die rote wie die gelbe Lösung die gleiche, etwas gelbstichig rote Farbe an. Dieses Verhalten veranlaßte dazu, auch die Spektra solcher Lösungen zu untersuchen, und zwar wurde als Lösungs-

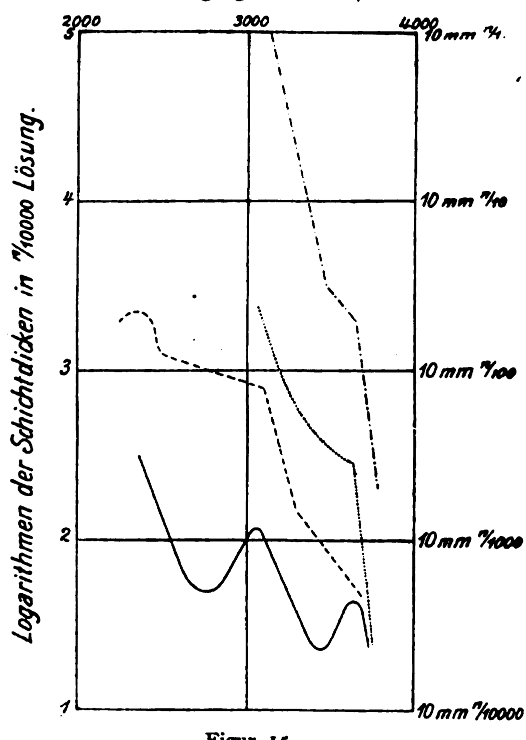
[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 72. 60. 1911.

[2]) Ann. d. Chem. 349. 32. 1906.

mittel wegen der starken Absorption des Benzols im Ultraviolett das für dieses Licht viel durchlässigere Chloroform[1]) verwendet.

Die Jodlösungen enthielten das Jod in n/400, das Dimethylpyron in n/80 Konzentration. Untersucht wurden

1. Eine Lösung von Jod in Chloroform, nachträglich mit Dimethylpyron versetzt. Farbe der Lösung rot (Punktkurve).



Figur 15.

—·— Dimethylpyron in Alkohol.
······ Lösung von Jod in Chloroform nach Zusatz von Dimethylpyron.
—— Lösung der Additionsverbindung von Jod und Dimethylpyron in Chloroform.
----- Die beiden vorigen Lösungen nach 21 Tagen.

2. Eine Lösung von Dimethylpyronjodid, welches durch vorheriges Digerieren von Dimethylpyron mit Jod gewonnen war. Farbe der Lösung gelb (ausgezogene Kurve).

[1]) Die Beobachtung Waentigs (Ztschr. f. phys. Chem. 68. 524. 1909), nach welcher verschiedene Chloroformpräparate zu abweichenden Ergebnissen führten, kann ich bestätigen. Während in der Regel mit Chloroform dieselben Farbenerscheinungen, wie mit Benzol auftraten, kamen Fälle vor, in denen mit Benzol gelbe, mit Chloroform rote Lösungen entstanden. Selbstverständlich wurden solche abweichend reagierende Chloroformsorten für die Untersuchung ausgeschaltet.

3. Beide soeben genannten Lösungen nach 21 Tagen. Die Spektra stimmten nach dieser Zeit vollkommen miteinander überein. Farbe der Lösungen gelbstichig rot. (Strichkurve.)

Außerdem wurde auch das Spektrum des Dimethylpyrons[1]) in alkoholischer Lösung eingezeichnet (Strichpunktkurve).

Wie aus Figur 15 ersichtlich ist, wird die Endabsorption bei $mm/\lambda = 3700$ durch das Dimethylpyron veranlaßt. Im übrigen kommt die Wirkung seiner Absorption in den Spektren wenig zur Geltung. Die mit Dimethylpyron versetzte Lösung von Jod in Chloroform ist durchlässig bis $mm/\lambda = 3000$. Dann beginnt eine Absorption, die bei $mm/\lambda = 3700$ plötzlich sehr stark wird (Wirkung des Dimethylpyrons). Ganz anders verhält sich die Lösung der Additionsverbindung. In dieser treten die beiden Absorptionsbänder des Trijodidspektrums bei $mm/\lambda = 2800$ und 3450 auf und erreichen fast die gleiche Tiefe, wie bei äußerst stark belichteten alkoholischen Jodlösungen. Das Spektrum der Additionsverbindung von Jod und Dimethylpyron ist also das gleiche, wie das des Kaliumtrijodids und Wasserstofftrijodids.[2]) Nach 21 Tagen zeigen die Spektra der beiden ebengenannten Lösungen keinen Unterschied mehr, die Absorptionskurve nimmt nunmehr eine Lage zwischen den beiden anderen ein. Es ist also ein Gleichgewichtszustand zwischen freiem Jod und seiner Additionsverbindung mit Dimethylpyron eingetreten.

Zusammenfassung.

I. Alkyljodide.

Die Zersetzung der Alkyljodide unter Freiwerden von Jod ist eine Oxydationsreaktion. Sie tritt in unverdünnten Jodiden sowie in ihren Benzol- und Tetrachlorkohlenstofflösungen nur bei Einwirkung von ultravioletten Strahlen ein. In alkoholischen Lösungen findet auch im Dunkeln eine langsame Zersetzung statt, die durch Licht sehr stark beschleunigt wird. Eine photochemische Nachwirkung findet nicht statt.

Äthyljodid, Methyljodid und Propyljodid verhalten sich untereinander nahezu gleich. Dagegen ist das sekundäre Isopropyljodid viel unbeständiger als die primären Jodide.

[1]) Baly, Collie und Watson, Journ. Chem. Soc. 95. 146. 1909. — Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 52. 1538. 1919.

[2]) Ganz ähnliche Spektra hat neuerdings Hantzsch (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 52. 1550. 1919) bei Pyridonium- und Pyroxoniumjodiden gefunden.

Jodbenzol reagiert ähnlich wie primäre Jodide.

Äthylbromid wird durch kurzwelliges ultraviolettes Licht unter Freiwerden von Brom zersetzt.

II. Jodlösungen.

Lösungen von Jod in Alkoholen gehen im Laufe der Zeit, besonders schnell unter der Einwirkung des Lichtes oder des Platinschwammes in Perjodidlösungen (Wasserstofftrijodid oder andere Additionsverbindungen) über.

Das Spektrum der wahren Jodlösungen besteht im wesentlichen aus einem Aborptionsband im sichtbaren Spektrum. Die Lage des Bandes ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Je mehr die Absorption nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums verschoben ist, desto größer ist die Lösungswärme des Jods in dem Lösungsmittel.[1]) Mit dem vielfachen Volumen Benzol oder Chloroform verdünnt, geben diese Lösungen sofort rote Flüssigkeiten.

Das Spektrum der Perjodidlösungen zeigt zwei Absorptionsbänder im Ultraviolett bei den Schwingungszahlen 2800 und 3450. Sie geben, mit Benzol oder Chloroform verdünnt, zunächst gelbe Flüssigkeiten.

Während des Überganges des Jods in das Perjodid entstehen Lösungsgemische, deren Spektra drei Absorptionsbänder haben. Je nach der Stärke der Einwirkung des Katalysators werden entweder das langwelligste (Jodband), oder die beiden kurzwelligen (Trijodidbänder) tiefer sein. Zu dieser Gruppe gehören eine Anzahl der früher von anderer Seite veröffentlichten Jodspektren. So deutet das von Crymble, Stewart und Wright[2]) angegebene Spektrum auf einen Gehalt von etwa 5 %, die von Stewart und Wright[3]) veröffentlichten auf einen Gehalt von 10—20 % Jod als Trijodid. Die von Waentig[4]) angegebenen Spektra für Jod in Methylalkohol und Äthylalkohol entsprechen sogar einem Gehalt von nahezu 100 % Jod als Trijodid.

Dimethylpyronjodid zeigt das gleiche Spektrum wie die Perjodide.

[1]) Waentig, Ztschr. f. phys. Chem. **68**. 539. 1909.

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **43**. 1185. 1910.

[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **44**. 2822. 1911.

[4]) Ztschr. f. phys. Chem. **68**. 526. 1909.

Photochemische Studien.

XI. Photochemische Gleichgewichte.[1])

Von

Joh. Plotnikow.

Inhalt: I. Gleichgewichtszustand. Allgemeines. Dunkellichtgleichgewicht. Reines Lichtgleichgewicht. — II. Kinetik der reversiblen Prozesse. — III. Falsche Gleichgewichte.

Allgemeines.

Die reversiblen photochemischen Prozesse bestehen aus zwei entgegengerichteten Vorgängen, die durch das Licht nach der einen oder nach der anderen Seite hin so lange verschoben werden, bis sich ein „stationäres“ Gleichgewicht einstellt. Hört die Lichtwirkung auf, so kehrt auch das System in seine frühere Lage zurück. Es können entweder die beiden einander entgegengesetzten Teilvorgänge Lichtreaktionen sein, oder es stellt der eine Teilvorgang eine Dunkelreaktion dar. Beim Verschieben des Gleichgewichtes im Lichte kann sich ein neues Gleichgewicht bilden, dessen Energieinhalt größer als der des Anfangszustandes war, erscheint.

Wir erhalten somit eine Aufspeicherung der räumlich fortschreitenden Lichtenergie in einer Form der transportablen kompakten chemischen Energie.

Je vollständiger die Aufspeicherung und je langsamer die Rückwandlung erfolgt, einen desto wertvolleren Akkumulator der Lichtenergie stellt unser photochemisches System dar. Im Grenzfall erfolgt die Verschiebung des Gleichgewichtes bis zur vollständigen Umsetzung in einen neuen Körper mit größerem Energievorrat, dessen Rückwandlung praktisch sich unendlich lange vollzieht. Wir haben es in diesem Falle mit einem scheinbar irreversiblen, aber arbeitsspeichernden Prozesse zu tun.

Das nähere Erforschen der arbeitsspeichernden und reversiblen Prozesse ist von großer Wichtigkeit.

[1]) Fortsetzung der Studie X.

Das weiter unten angeführte Material ist in drei Teile eingeteilt: Der erste Teil behandelt den Gleichgewichtszustand selbst, der zweite die Kinetik des Reaktionsverlaufs bis zum Gleichgewichtszustand und der dritte die falschen Gleichgewichte.

Wird dieser Prozeß von irgendwelchen nicht umkehrbaren Dunkelvorgängen oder auch irreversiblen Lichtreaktionen begleitet, so wird der Gleichgewichtszustand gestört und die Umkehrbarkeit des Vorganges wird dadurch aufgehoben.

I. Gleichgewichtszustand.

Wir können dieses Kapitel in zwei Teile teilen. In dem ersten werden die Fälle, bei denen der erste Teilvorgang eine Lichtreaktion und der zweite eine Dunkelreaktion darstellen, behandelt. Wir werden sie kurz als Dunkellichtgleichgewichte bezeichnen. Zu dem zweiten gehören wiederum die Fälle, bei denen beide Teilvorgänge Lichtreaktionen darstellen und, die wir kurz als reine Lichtgleichgewichte bezeichnen. Die Bezeichnung der Buchstaben bleibt die frühere; es soll noch Q die Gleichgewichtskonstante und y die Konzentration im Gleichgewichtszustande, K_l die Lichtreaktionsgeschwindigkeitskonstante und K_d die Dunkelreaktionsgeschwindigkeitskonstante bedeuten.

A. Dunkellichtgleichgewichte.

1. Der einfachste Fall: eine Komponente.

In diesem Falle bestehen die beiden Teilvorgänge aus einer Reaktionskomponente; der eine Vorgang stellt eine reine Lichtreaktion und der andere eine reine Dunkelreaktion erster Ordnung dar. Die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Vorgangs ist bekanntlich gleich:

$$\frac{-d(b-x)}{dt} v = K_l J S [1 - e^{-ip(b-x)}] \qquad (1)$$

und des zweiten gleich:

$$\frac{-d(a+x)}{dt} = K_d (a+x), \qquad (2)$$

wo b die Anfangskonzentration des im Lichte sich zersetzenden Körpers und a die des sich bildenden Körpers bedeuten. Der sich bildende Körper a absorbiert die chemisch einwirkenden Strahlen nicht. Die beiden Vorgänge sind einander entgegengerichtet. Bei einer bestimmten Konzentration y wird der Gleich-

gewichtszustand erreicht, indem keine Zersetzung des Körpers b durch das Licht und auch keine Mehrbildung des entstehenden Körpers a, welcher in b zurückverwandelt wird, stattfindet. Das heißt, daß in beiden Fällen

$$\frac{dx}{dt} = 0$$

ist, und demzufolge können wir den Gleichgewichtszustand folgenderweise ausdrücken:

$$\frac{K_1 J}{p}[1 - e^{-ip(b-y)}] = K_d(a + y). \tag{3}$$

Bei gegebener Temperatur, Lichtintensität, Schichtdicke und Anfangskonzentration ist y eine konstante Größe und wir können schreiben:

$$Q = \frac{K_d}{K_l} = \frac{J[1 - e^{-ip(b-y)}]}{p(a+y)}. \tag{4}$$

Da die Gleichgewichtskonzentration y direkt aus dem Experiment zu bestimmen ist, so ist auch die Gleichgewichtskonstante Q vollständig definiert.

Wird die Lichtintensität J verstärkt, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Lichtreaktion, d. h. der Mehrbildung des neu entstehenden Körpers a.

Bei Vergrößerung der Temperatur tritt das Umgekehrte ein, weil der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion ein viel größerer als der der Lichtreaktion ist.

Bei unveränderten T (Temperatur), p (Schichtdicke) und J (Lichtintensität) ist Q eine Konstante, die das photochemische Gleichgewicht unter den gegebenen Bedingungen vollständig charakterisiert und von der Veränderung der Anfangskonzentrationen a und b und darauffolgenden Veränderung von y unabhängig ist.

Betrachten wir einige Grenzfälle näher:

a) Die Anfangskonzentration von dem zweiten sich bildenden Körper ist gleich Null, d. h. $a = 0$. Dann erhält der Gleichgewichtszustand folgenden Ausdruck:

$$Q = \frac{J[1 - e^{-ip(b-y)}]}{py}. \tag{5}$$

b) Die Lichtabsorption ist sehr groß. Dann kann die Exponentialfunktion gleich Null gesetzt werden und wir erhalten:

$$Q = \frac{J}{p(a+y)}$$

oder bei $a = 0$

$$Q = \frac{J}{py}, \tag{6}$$

d. h. das Gleichgewicht ist der Lichtintensität direkt, der Schichtdicke p und der gebildeten Konzentration y umgekehrt proportional. Daraus läßt sich auch y gleich

$$y = \frac{J}{pQ}$$

bestimmen.

c) Die Lichtabsorption ist sehr gering. Die Exponentialfunktion wird in Reihen zerlegt und wir erhalten auf übliche Weise:

$$Q = \frac{Ji(b-y)}{(a+y)}. \tag{7}$$

d) Spiegelwirkung.

Stellt die Hinterwand einen Spiegel dar, so verändert sich bekanntlich die Lichtabsorptionsformel insofern, daß statt p überall $2p$ eingesetzt werden. Demzufolge erhält unsere Gleichgewichtsformel folgende Gestalt:

$$Q = \frac{J[1 - e^{2ip(b-y)}]}{p(a+y)}. \tag{8}$$

Wie ersichtlich, wird das Gleichgewicht zugunsten der Lichtreaktion verschoben, weil eine größere Lichtmenge absorbiert wird.

Besonders deutlich tritt dieser Einfluß der Spiegelwand im Falle sehr schwacher Absorption auf, wo

$$Q = \frac{2Ji(b-y)}{(a+y)} \tag{9}$$

wird.

Wir erhalten eine Verdoppelung der Konstante Q.

e) Lamellenschicht.

Ist die Reaktionsschicht sehr dünn, d. h. daß p sehr klein ist, so können wir, ungeachtet der Größe i, die Exponentialfunktion in Reihen zerlegen und uns mit dem ersten Gliede beschränken. Dann erhalten wir auf übliche Weise:

$$Q = \frac{Ji(b-y)}{(a+y)}. \tag{10}$$

Stellen wir noch einen Spiegel ein, so erhalten wir

$$Q = \frac{2Ji(b-y)}{(a+y)}. \tag{11}$$

f) Lichtfilterwirkung.

Äußere Lichtfilter.

Verwenden wir ein Lichtfilter, das die chemisch einwirkenden Strahlen absorbiert, so erhalten wir:

$$Q = \frac{Je^{-i_1pc}[1 - e^{-ip(b-y)}]}{p(a+y)}, \tag{12}$$

wo c die Konzentration und i_1 die Absorptionskonstante des äußeren Lichtfilters bedeuten.

Innere Lichtfilter.

Für konstante Lichtfilter wird der Gleichgewichtszustand unter Benutzung des Verteilungssatzes auf folgende Weise definiert:

$$Q = \frac{J[1 - e^{ip(b-y)}]}{p(a+y)} \cdot \frac{[1 - e^{-i_1 pc - ip(b-y)}]}{[2 - e^{-i_1 pc} - e^{-ip(b-y)}]} \cdot \qquad (13)$$

Wie ersichtlich, wird das Gleichgewicht durch das thermisch absorbierte Licht zuungunsten der Lichtreaktion beeinflußt.

Es ist zwecklos, alle Spezialfälle, die in den Formeln 14a.. 14e wiedergegeben sind, nochmals zu wiederholen, und es ist ein leichtes, die entsprechende Gleichgewichtsformel aufzustellen. Für uns hat ein besonderes Interesse der Fall, wo der sich bildende Körper a das einwirkende Licht absorbiert und somit selbst als ein Lichtfilter dient. Einfachheitshalber nehmen wir seine Anfangskonzentration $a = 0$. Dann erhalten wir unter Benutzung der Formel 15 für veränderliche Filter für den Gleichgewichtszustand den Ausdruck

$$Q = \frac{J[1 - e^{-ip(b-y)}]}{py} \cdot \frac{[1 - e^{-i_1 py - ip(b-y)}]}{[2 - e^{-i_1 py} - e^{-ip(b-y)}]} \cdot \qquad (14)$$

Wie zu ersehen, wird das Gleichgewicht zuungunsten der Lichtreaktion verschoben.

Betrachten wir einige Grenzfälle näher:

a) Lichtfilter absorbiert stark. Dann wird der Gleichgewichtszustand folgenderweise definiert:

$$Q = \frac{J[1 - e^{-ip(b-y)}]}{py[2 - e^{-ip(b-y)}]} \cdot \qquad (15)$$

b) Beide Körper absorbieren sehr stark. Dann wird

$$Q = \frac{J}{2py} \qquad (16)$$

sein. Q wird zweimal kleiner.

c) Lichtfilter absorbiert stark und der Reaktionskörper sehr schwach; dann wird

$$Q = \frac{Ji(b-y)}{y[1 + ip(b-y)]} \qquad (17)$$

sein.

d) Lichtfilter absorbiert schwach und der Reaktionskörper sehr stark; dann wird

$$Q = \frac{J}{py(1 + i_1 py)} \qquad (18)$$

sein.

e) Beide Körper absorbieren sehr schwach; dann wird

$$Q = \frac{J i (b - y)}{y} \tag{19}$$

sein. Das Gleichgewicht wird von der Schichtdicke unabhängig sein.

2. Gleichgewichte mit mehreren Komponenten.

Die Gleichgewichtsgleichung für mehrere Komponenten in ihrer allgemeinen Form hat folgende Gestalt:

$$\left. \begin{aligned} Q = \frac{J_1 J_2 \cdot J_n S^n}{v} \, . \\ \cdot \frac{[1 - e^{-i_1 p(a-y)}]^m [1 - e^{-i_2 p(b-y)}]^{m'} [\ldots] (c-y)^r (d-y)^p (\ldots)}{(f+y)^t (e+y)^k (\ldots\ldots)} \, . \end{aligned} \right\} \tag{20}$$

In der Praxis werden nur die einfachsten Kombinationen auftreten und am häufigsten die mit zwei Komponenten.

Die allgemeine Formel der Gleichgewichte mit zwei Komponenten können folgende Gestalten besitzen:

1. $$Q = \frac{J_1 J_2 S^2}{v} \cdot \frac{[1 - e^{-i_1 p(b-y)}][1 - e^{-i_2 p(c-y)}]}{(a+y)(d+y)} \tag{21}$$

für zwei photoaktive Komponenten oder

2. $$Q = \frac{J S}{v} \frac{[1 - e^{-i_1 p(b-y)}](c-y)}{(a+y)(d+y)} \, . \tag{22}$$

Alle Grenzfälle dieser beiden Formeln anzugeben, hat wenig Zweck, denn es wäre eigentlich eine Wiederholung der früheren Ableitungen. Hier wollen wir nur den Fall näher betrachten, wo beim ersten Falle $i_1 = i_2$, $b = c =$ identisch und $J_1 = J_2$ und d überhaupt nicht auftritt.

Dann erhalten wir

$$Q = \frac{J^2 S^2}{v} \cdot \frac{[1 - e^{-p(b-y)}]^2}{(a+y)} \, . \tag{23}$$

Mit anderen Worten, wir haben es hier mit einer Photopolymerisation zu tun, die im Dunkeln rückwärts verläuft. Nehmen wir einfachheitshalber $a = 0$ und betrachten einige Grenzfälle näher. Die Bedenken, die zur Ableitung der Formel der vorigen Abhandlung gemacht wurden, bleiben auch hier bestehen.

Wir erhalten somit:

$$Q = \frac{J^2 S^2}{v} \cdot \frac{[1 - e^{-ip(b-y)}]^2}{y} \, . \tag{24}$$

Bei Reflexion des Lichtes von der Hinterwand muß statt p in Exponentialfunktion $2p$ eingesetzt werden.

Grenzfälle:

a) Starke Absorption.

$$Q = \frac{J^2 S^2}{v y} = \frac{J^2 h}{y}, \tag{25}$$

wo h — die Höhe der Reaktionsschicht bedeutet.

b) Schwache Absorption.

$$Q = \frac{J^2 v i^2 (b - y)^2}{y}. \tag{26}$$

Ist an der Hinterwand ein Spiegel angebracht, so erhalten wir

$$Q = \frac{4 J^2 v i^2 (b - y)^2}{y}, \tag{27}$$

d. h. daß das Gleichgewicht stark zugunsten der Lichtreaktion verschoben wird. Somit haben wir in der Spiegelmethode ein gutes Mittel, die Aufspeicherung der Lichtenergie zu vergrößern und auch die Ordnung der Reaktion zu bestimmen. Ähnliche Verhältnisse erhalten wir auch in der Lamellenschicht mit der Spiegelhinterwand, falls die Absorption auch mittelgroß ist.

3. Photoaktive Komponente mit mehreren Streifen der photochemischen Absorption.

Betrachten wir den Fall, wo eine photoaktive Komponente zwei Streifen der photochemischen Absorption besitzt.

Hier sind zwei Möglichkeiten vorhanden, erstens, die Streifen sind in ihren Wirkungen unabhängig voneinander und liegen getrennt voneinander. Dann verhalten sie sich additionell und die Gleichgewichtsformel erhält folgende Gestalt:

$$Q = \frac{J_1 [1 - e^{-i_1 p (a - y)}] + J_2 [1 - e^{-i_2 p (a - y)}]}{p y}. \tag{28}$$

Zweitens können die Streifen konjugiert (bzw. gekuppelt) auftreten, dann wird der Gleichgewichtszustand durch folgende Formel wiedergegeben:

$$Q = \frac{J_1 J_2 S [1 - e^{-i_1 p (a - y)}] [1 - e^{-i_2 p (a - y)}]}{p y}. \tag{29}$$

Sind die Streifen übereinander gelagert, so wird in beiden Fällen die Verteilungsformel verwendet und die Gleichgewichtsformel wird entsprechend komplizierter.

Wie zu ersehen, beziehen sich die oben angegebenen Formeln nur auf die Fälle, wo die beiden Streifen in derselben Richtung den Reaktionsverlauf beeinflussen. Wirken sie aber entgegengesetzt, so stellt sich ein Lichtgleichgewicht von besonderer Art dar, das weiter unten näher behandelt wird.

B. Lichtgleichgewichte.

1. Einfachster Fall: eine Komponente.

Die allereinfachste Form dieser Reaktionsklasse besteht aus zwei Teilvorgängen, von denen jeder eine Lichtreaktion erster Ordnung von einfachster Form darstellt. Die beiden Lichtreaktionen sind einander entgegengerichtet. Die Anfangskonzentration des ersten Körpers ist a; die Konzentration des zweiten ist y.

Demzufolge erhält der Gleichgewichtszustand folgende Gestalt:

$$\frac{K_1 J_1}{p}\left[1 - e^{-i_1 p (a-y)}\right] = \frac{K_2 J_2}{p}\left[1 - e^{-i_2 p y}\right]$$

oder

$$Q = \frac{K_1}{K_2} = \frac{J_2\left[1 - e^{-i_2 p y}\right]}{J_1\left[1 - e^{-i_1 p (a-y)}\right]}. \tag{30}$$

Wie zu ersehen, werden die beiden Reaktionen durch verschiedene Wellenlängen und ihre Lichtintensitäten reguliert. Mit anderen Worten, wir haben zwei entgegengesetzte Vorgänge vor uns, von denen jeder durch das von ihm absorbierte Licht verursacht wird. Da die Vorgänge einander entgegengesetzt verlaufen, so stellt sich schließlich ein Gleichgewicht ein, das durch das Verhältnis der beiden absorbierten Energiemengen reguliert wird. Solcher Fall ist wohl als ein Idealfall zu bezeichnen, denn in der Praxis werden wohl immer die Verhältnisse sich komplizierter gestalten, wie es weiter unten auseinandergesetzt wird. Aber viele Reaktionen werden sich diesem Grenzfalle sehr nähern und deshalb ist die Erkenntnis der Eigenschaften dieses Reaktionstypus erforderlich.

Wir müssen hier zwei Möglichkeiten unterscheiden. Erstens, daß die Streifen der photochemischen Absorption der beiden Körper weit voneinander entfernt sind, und zweitens, daß sie sich decken und dann der Verteilungssatz benutzt werden muß. Die praktische Ausführung der Versuche kann mittels meines Lichtthermostatens IV stattfinden. Man kann auch denselben Effekt mit einer Lichtquelle nur mittels entsprechender Lichtfilter, die zwei monochromatische Strahlen durchlassen, erreichen.

Betrachten wir anfangs die Grenzfälle für die Formel bei weit voneinander liegenden Streifen der photochemischen Absorption.

Grenzfälle.

a) Beide Körper absorbieren sehr stark.

Dann wird

$$Q = \frac{J_2}{J_1} \tag{31}$$

sein, d. h. daß das Gleichgewicht einfach durch das Verhältnis der beiden Lichtintensitäten definiert wird und von der Konzentration der beiden Stoffe unabhängig ist. Ein sehr merkwürdiges Resultat.

b) Ein Körper besitzt starke, der andere schwache Absorption.

Dann wird

$$Q = \frac{J_2 i_2 p y}{J_1} \tag{32}$$

sein.

Bei Anwendung des Spiegels erhält man

$$Q = \frac{2 J_2 i_2 p y}{J_1}, \tag{33}$$

d. h. daß eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des schwach absorbierten Körpers stattgefunden hat.

c) Besitzen die beiden Körper sehr schwache Absorption, so wird

$$Q = \frac{J_2 i_2 y}{J_1 i_1 (a - y)} \tag{34}$$

sein.

Bei Anwendung des Spiegels erfolgt keine Veränderung im Gleichgewicht, weil beide Komponenten auf gleiche Weise beeinflußt werden. Dieselbe Formel erhält man für Lamellenschicht.

Das Ableiten anderer Fälle mit Lichtfiltern usw. kann man unterlassen, weil es eine Wiederholung der früheren Formel wäre.

In dem Falle, wo die Streifen der photochemischen Absorption sich decken, wird das Gleichgewicht durch das Licht einer Intensität, das sich auf die beiden Komponenten verteilt, bedingt. Das von einer Komponente absorbierte Licht ist bekanntlich gleich

$$W_1 = A_1 \frac{A_0}{A_1 + A_2}$$

und von der anderen

$$W_2 = A_2 \frac{A_0}{A_1 + A_2}.$$

Das Gleichgewicht ist gleich dem Verhältnisse der beiden absorbierten Lichtmengen, d. h.

$$Q = \frac{W_1}{W_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

oder

$$Q = \frac{[1 - e^{-i_2 p y}]}{[1 - e^{-i_1 p (a - y)}]}. \tag{35}$$

Wir haben unsere frühere Formel 30 erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß das Verhältnis der beiden Intensitäten in diesem Fall = 1 ist, weil das Licht von derselben Anfangsintensität J_0 zur Verteilung kommt. Die Formeln für die Grenzfälle bleiben auch die früheren; es muß nur bei ihnen $J_1/J_2 = 1$ gesetzt werden, d. h. daß der Gleichgewichtszustand in diesem Falle von der Lichtintensität unabhängig ist. Aber die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird, wird, wie wir weiter unten sehen werden, von der Lichtintensität abhängig sein. Erscheint aber bei einem Vorgang die absorbierte Lichtenergie in einer Potenz, so werden die Verhältnisse viel komplizierter.

Diese Gleichgewichte können auch in dem Falle zustande kommen, wenn eine photoaktive Komponente, die in beiden entgegengesetzten Reaktionskomponenten sich befindet, zwei Streifen der photochemischen Absorption besitzt, wobei die Wirkung der beiden Streifen einander entgegengesetzt gerichtet ist.

2. Kompliziertere Fälle.

Betrachten wir jetzt den Fall näher, wo beide Teilvorgänge aus zwei Reaktionskomponenten bestehen, von denen nur eine photoaktiv ist. Der Gleichgewichtszustand wird dann durch folgende Gleichung dargestellt:

$$Q = \frac{J_1 [1 - e^{-i_1 p (b - y)}] (c - y)}{J_2 [1 - e^{-i_2 p (a + y)}] (d + y)}. \tag{36}$$

Für die Grenzfälle erhalten wir folgende Formel:

a) Beide Komponenten absorbieren sehr stark: Dann wird

$$Q = \frac{J_1}{J_2} \cdot \frac{(c - y)}{(d + y)} \tag{37}$$

sein.

b) Eine Komponente, z. B. J_1, i_1, absorbiert stark, die andere sehr schwach.

Dann erhalten wir

$$Q = \frac{J_1 (c - y)}{J_2 i_2 p (d + y)(a + y)}. \tag{38}$$

c) Beide Komponenten absorbieren sehr schwach, dann erhalten wir

$$Q = \frac{J_1 i_1 (b-y)(c-y)}{J_2 i_2 (a+y)(d+y)}. \tag{39}$$

d) Weitere Grenzfälle für Lamellenschicht, Lichtfilter, Spiegelwand ergeben sich sehr leicht auf übliche Weise.

Die Gleichung für den Gleichgewichtszustand in ihrer allgemeinen Form hat folgende Gestalt:

$$Q = \frac{J_1' J_2' \ldots J_n' \left[1 - e^{-i_1 p (a-y)}\right]^t \left[1 - e^{-i_2 p (b-y)}\right]^p [\ldots] (c-y)^m (d-y)^n (\ldots)}{J_1'' J_2'' \ldots J_n'' \left[1 - e^{-i_3 p (e+y)}\right]^r \left[1 - e^{-i_4 p (f+y)}\right]^s [\ldots] (h+y)^1 (\ldots)}, \tag{40}$$

wobei angenommen wird, daß dabei keine Dunkelgleichgewichte koexistieren. In der Praxis wird man natürlich mit viel einfacheren Gleichungen zu tun haben und diese können durch entsprechende technische Kunstgriffe noch weiter vereinfacht werden, so daß wir schließlich zu einer von den einfachsten Gleichgewichtsformeln, die wir schon angeführt haben, gelangen.

Erfolgt noch Überdeckung verschiedener Absorptionsstreifen, so muß die Absorptionsverteilungsformel verwendet werden.

Einfache Fälle bringen keine Komplikationen; komplizierte dagegen sehr große und erschweren bedeutend die rechnerische Festlegung des Versuchs.

C. Dunkelgleichgewichte, die durch das Licht beeinflußt werden.

In der Praxis hat man es meistens mit Dunkelgleichgewichten, die durch das Licht verschoben werden, zu tun. Aus diesem Grunde wäre es erwünscht, wenn auch nur an einem Beispiele, die entsprechenden Gleichungen abzuleiten und auch ihre Eigenschaften kennen zu lernen. Am häufigsten tritt der Fall auf, wo ein Dunkelgleichgewicht von der Form

$$A + B \rightleftharpoons C$$

durch das Licht beeinflußt wird. Diese Lichtbeeinflussung kann auf verschiedene Weise vor sich gehen.

Erstens kann nur eine von den drei Reaktionskomponenten photoaktiv sein. Zweitens können zwei Komponenten *A*, *B* oder *A*, *C* oder *B*, *C* photoaktiv sein und endlich können auch alle drei Körper lichtempfindlich sein.

Unterziehen wir unseren Betrachtungen wieder den am häufigsten auftretenden Fall, wo *A* und *C* photoaktiv sind.

Wir haben es mit zwei unabhängigen und gleichzeitig auftretenden Vorgängen — nämlich den Lichtreaktionen und dem Dunkelprozeß — zu tun. Laut dem III. Grundsatz müssen sie sich additionell verhalten.

Bezeichnen wir durch a, b, c — die entsprechenden Anfangskonzentrationen, die mit erster Potenz reagieren $J_1 i_1$ und $J_2 i_2$ — die entsprechenden Lichtintensitäten und Absorptionskonstanten und durch K_l', K_l'' und K_d', K_d'' — die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Licht- und Dunkelvorgänge. Für die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Vorgangs erhalten wir demzufolge den Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l' J_1}{p}[1 - e^{-i_1 p(a-x)}](b-x) + K_d'(a-x)(b-x) \qquad (41)$$

und für den zweiten Vorgang:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l'' J_2}{p}[1 - e^{-i_2 p(c+x)}] + K_d''(c+x). \qquad (42)$$

Bei der Aufstellung dieser Gleichung wurde, wie zu ersehen, stillschweigend angenommen, daß die beiden photoaktiven Komponenten nur je einen Streifen der photochemischen Absorption, die sich nicht decken, besitzen.

Die beiden Vorgänge sind einander entgegengerichtet und streben einem Gleichgewichte zu. Ist dasselbe erreicht, so stellt sich ein stationärer Zustand ein und die Konzentration von x sei dann y. Hört die Lichtwirkung auf, so verschiebt sich das Lichtgleichgewicht so lange, bis das Dunkelgleichgewicht erreicht wird.

Demzufolge wird der Gleichgewichtszustand durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{K_l' J_1}{p}[1 - e^{-i_1 p(a-y)}](b-y) + K_d'(a-y)(b-y) \qquad (43)$$

$$= \frac{K_l'' J_2}{p}[1 - e^{-i_2 p(c+y)}] + K_d''(c+y)\ldots \qquad (44)$$

Betrachten wir verschiedene Spezial- und Grenzfälle näher:

a) Die Dunkelvorgänge erfolgen im Verhältnis zu dem Lichtprozesse ungeheuer langsam.

Dieser Zustand wird durch starke Temperaturerniedrigung und Lichtintensitätserhöhung erreicht. Da der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion durchschnittlich = 3,0 und der der Lichtreaktion 1,03 ist, so übt die Temperaturveränderung einen großen Einfluß aus. Nehmen wir einen Temperaturunterschied von 500°. Die

Reaktionsgeschwindigkeit der Lichtreaktion wird in diesem Temperaturintervall etwa 100 mal und die der Dunkelreaktion etwa 10^{24} mal verändert. Wie zu ersehen, ist der Unterschied ungewöhnlich groß.

Stellt sich z. B. bei 600⁰ ein Dunkelgleichgewicht mit meßbarer Geschwindigkeit ein, so wird bei 100⁰ seine Geschwindigkeit derart gering, daß sie vernachlässigt werden kann und praktisch werden wir mit einem Lichtgleichgewicht:

$$\frac{K_i' J_1}{p}\left[1 - e^{-i_1 p (a-y)}\right](b-y) = \frac{K_i'' J_2}{p}\left[1 - e^{-i_2 p (c+y)}\right], \qquad (45)$$

dessen Eigenschaften wir im vorigen Kapitel kennen gelernt haben, zu tun haben.

Derartige Gleichgewichte treten am häufigsten bei Gasreaktionen auf und sind von A. Coehn und seinen Mitarbeitern experimentell eingehend untersucht worden.

Als charakteristische Beispiele können die Gasgleichgewichte

$CO_2 \rightleftharpoons CO + O$	$H_2 + O \rightleftharpoons H_2O$
$SO_2 + O \rightleftharpoons SO_3$	$O_2 + O \rightleftharpoons O_3$
$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,HCl$	$H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2\,HJ$
$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2\,HBr$	$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$

angegeben werden.

Durch das Licht einer Wellenlänge wird es nach einer Seite hin sehr stark verschoben und das Licht einer anderen Wellenlänge wirkt in der umgekehrten Richtung.

Nähere Betrachtungen über die photoaktiven Komponenten, ihre möglichen photochemischen Ordnungen, die hier auftreten, und über die experimentellen Ergebnisse vom Standpunkte unserer Theorie werden an anderer Stelle in der nächsten Zeit gegeben.

In den meisten Fällen können wir die Konzentrationen und die Schichtdicke derart gering wählen, daß die Absorption sehr gering wird, und man kann die Exponentialfunktion in Reihen zerlegen und sich auf das erste Glied beschränken. Dann erhalten wir folgende vereinfachte Formel:

$$K_i' J_1 i_1 (a-y)(b-y) = K_i'' J_2 i_2 (c+y)$$

oder

$$Q = \frac{K_i'' i_2}{K_i' i_1} = \frac{J_1 (a-y)(b-y)}{J_2 (c+y)}, \qquad (46)$$

die der experimentellen Prüfung leicht zugänglich ist.

Wie ersichtlich, wird das Gleichgewicht durch das Verhältnis der Intensitäten der beiden chemisch einwirkenden Strahlen reguliert. Es ist anzunehmen, daß auch die Halogenadditionreaktionen vom allgemeinen Typus $R_1R_2 = R_3R_4 + X_2 \rightleftharpoons R_1R_2X - XR_3R_4$ auch zu dieser Kategorie der Erscheinungen gehören werden.

b) Die Lichtabsorption der beiden Komponenten ist sehr gering. Nach der Reihenzerlegung der Exponentialfunktionen und der entsprechenden Umformungen erhalten wir für den Gleichgewichtszustand folgenden Ausdruck.

$$[K_l' J_1 i_1 + K_d'](b-y)(a-y) = [K_l'' J_2 i_2 + K_d''](c+y)$$

oder

$$Q = \frac{[K_l'' J_2 i_2 + K_d'']}{[K_l' J_1 i_1 + K_d']} = \frac{(b-y)(a-y)}{(c+y)}. \qquad (47)$$

Die Spezialfälle, bei denen entweder K_l'', event. J_2 oder K_l' event. J_1 = Null sind, ergeben sich von selbst und erfordern keine weiteren Auseinandersetzungen.

c) Mittlere Absorption.

Für die mittlere Absorption ist die Formel 45 angeführt worden. Für ihre experimentelle Prüfung müssen drei Konstanten von den vieren gesondert bestimmt werden, dann läßt sich erst die vierte Konstante berechnen.

d) Die Lichtabsorption der beiden Komponenten ist sehr stark. Dann erhalten wir auf übliche Weise:

$$\frac{K_l' J_1}{p}(b-y) + K_d'(a-y)(b-y) = \frac{K_l'' J_2}{p} + K_d''(c+y). \qquad (48)$$

e) In den Fällen, wo die beiden Streifen der photochemischen Absorption sich teilweise decken, muß der Verteilungssatz angewendet werden. Für die mittlere Absorption erhalten wir eine sehr komplizierte Formel, dagegen für die Grenzfälle a), b) und d) ähnliche Formeln mit dem Unterschiede, daß überall $J_1 = J_2$ zu nehmen ist.

II. Kinetik der reversiblen photochemischen Vorgänge.

In diesem Teile wollen wir die Frage über den Reaktionsverlauf der Lichtreaktionen, die zu einem Gleichgewichtszustand streben, näher behandeln und dieselbe mathematisch bearbeiten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit muß selbstverständlich einen anderen Verlauf als die der einfachen Lichtreaktion besitzen, weil dieser die andere Reaktion entgegentritt und deren Wirkung mit

Herannahen an den Gleichgewichtszustand immer stärker wirkt, so daß jene endlich zum Stillstand kommt.

1. Einfachster Fall — eine Komponente.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung in ihrer Differentialform für diesen allereinfachsten Fall hat, wie bekannt, folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0}{p} [1 - e^{-ip(b-x)}] - K_d x. \qquad (49)$$

Auf der einen Seite haben wir die einfachste Lichtreaktion erster Ordnung und auf der anderen Seite die einfachste monomolekulare Dunkelreaktion der Rückwandlung des sich bildenden Körpers x.

Wir haben auf der rechten Seite zwei Konstanten K_l und K_d, die uns unbekannt sind. Um die Gleichung auflösen zu können, müssen wir eine von den Konstanten, nämlich die Dunkelkonstante, gesondert experimentell bestimmen. Dieser Weg erfordert eine doppelte Arbeit und ist sehr langwierig. Wir können ihn aber durch einen Kunstgriff vermeiden, indem wir einfach den Versuch bis zur Einstellung der Gleichgewichtslage vor sich gehen lassen und die Gleichgewichtskonzentration y experimentell bestimmen. Dann läßt sich, wie wir gleich sehen werden, die Gleichung in bezug auf die Lichtreaktionsgeschwindigkeitskonstante auflösen.

Betrachten wir die einzelnen Fälle näher:

a) Die photoaktive Komponente absorbiert sehr stark:

Dann wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0}{p} - K_d x \qquad (50)$$

sein.

Im Gleichgewichtszustand wird $x = y$ und

$$\frac{K_l J_0}{p} = K_d y \qquad (51)$$

oder

$$Q = \frac{J_0}{py} \qquad (52)$$

oder

$$y = \frac{J_0}{pQ} = \frac{J_0 K_l}{p K_d}. \qquad (53)$$

Unsere Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung formen wir auf folgende Weise um:

$$\frac{dx}{dt} = K_l \left[\frac{J_0}{p} - \frac{K_d}{K_l} x\right] = K_l \left[\frac{J_0}{p} - Qx\right]. \qquad (54)$$

Das Integral wird gleich:

$$K_l t = \int \frac{dx}{\frac{J_0}{p} - Qx} + \text{Konst.} \tag{55}$$

Statt Q — setzen wir seinen Wert nach der Formel 42 ein. Dann erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} K_l t &= \int \frac{dx}{\frac{J_0}{p} - \frac{J_0 X}{py}} + \text{Konst.} = \frac{py}{J_0} \int \frac{dx}{y - x} + \text{Konst.} \\ &= \frac{py}{J_0} \ln (y - x) + \text{Konst.} \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

Daraus folgt, falls bei $t = 0$, auch $x = 0$ ist.

$$K J_0 = \frac{py [\ln y - \ln (y - s)]}{t}, \tag{57}$$

Wir erhalten wieder eine logarithmische Linie, wie bei früheren kinetischen Gleichungen, nur mit dem Unterschiede, daß an Stelle der Anfangskonzentration sich die Gleichgewichtszustandskonzentration y befindet.

Ersetzen wir in dieser Gleichung $K_l J_0$ durch seinen in der Formel 51 angegebenen Wert, so erhalten wir

$$K_d = \frac{\ln y - \ln (y - x)}{t}, \tag{58}$$

d. h. die Konstante für die Dunkelreaktion.

Wie ersichtlich, ergibt sich ein und derselbe Charakter des Reaktionsverlaufs für die beiden entgegengerichteten Reaktionen.

b) Sehr schwache Absorption der photoaktiven Komponente.

Unsere Gleichung 49, auf übliche Weise den entsprechenden Umformungen unterworfen, erhält folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = K_l [J_0 i (b - x) - Q x. \tag{59}$$

Im Gleichgewichtszustand erhalten wir $\frac{dx}{dt} = 0$ und

$$Q = \frac{J_0 i (b - y)}{y}. \tag{60}$$

Unsere Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erhält demzufolge folgende Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} K_l dt &= \frac{dx}{J_0 i (b - x) - \frac{J_0 i (b - y) x}{y}} = \frac{y\,dx}{J_0 i [y (b - x) - x (b - y)]} \\ &= \frac{y\,dx}{J_0 i [by - yx - bx + yx]} = \frac{y\,dx}{J_0 i b (y - x)}. \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Die Integrierung dieser Gleichung ergibt uns

$$K_l J_0 i = \frac{J_0}{b} [\ln y - \ln (y - x)] : t \tag{62}$$

und für

$$K_d = \frac{b - y}{b} [\ln y - \ln (y - x)] : t. \tag{63}$$

Wir erhalten wieder die logarithmische Linie. Wie ersichtlich, sind wir zu diesem einfachen Resultat dadurch gekommen, daß wir auch hier unseren Kunstgriff verwendet und die Gleichgewichtskonzentration y eingeführt haben.

Ist die Lichtabsorption nicht gering genug, so muß man weitere Glieder der Reihe benutzen, was das Integrieren der Gleichung bedeutend erschwert.

Spezialfall: Die sich bildende Komponente absorbiert thermisch die aktiven Strahlen.

Betrachten wir jetzt den Fall näher, wo die entgegengerichtete Reaktion die aktiven Strahlen thermisch absorbiert. Je mehr sich von dem neuen Stoffe bildet, desto stärker wird die thermische Absorption und desto mehr wird das einwirkende Licht geschwächt. Demzufolge muß das Gleichgewicht zuungunsten der Neubildung verschoben werden. Diese komplizierten Verhältnisse werden durch die nachfolgende Formel veranschaulicht. Unter Verwendung der Verteilungsformel erhält man die kinetische Gleichung in folgender Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0}{p} \left[1 - e^{-i_1 p (b - x)}\right] \frac{\left[1 - e^{-i_2 p x - i_1 p (b - x)}\right]}{\left[2 - e^{-i_2 p x} - e^{-i_1 p (b - x)}\right]} - K_d x, \tag{64}$$

wobei i_2 — die Absorptionskonstante des neu sich bildenden Körpers in der Konzentration x bedeutet.

Grenzfälle.

a) Beide Komponenten absorbieren sehr stark. Dann wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0}{2p} - K_d x. \tag{65}$$

Nach der auf übliche Weise ausgeführten Integrierung erhält man

$$K_l J_0 = \frac{2py [\ln y - \ln (y - x)]}{t}. \tag{66}$$

b) Beide Komponenten absorbieren sehr schwach; dann wird

$$\frac{dx}{dt} = K_l J i_1 (b - x) - K_d x$$

und die Integrierung ergibt

$$K_l J_0 i = \frac{y}{b} \frac{[\ln y - \ln(y - x)]}{t}. \tag{67}$$

c) Die erste Komponente i_1 — absorbiert schwach, die zweite i_2 — sehr stark. Dann wird unsere Gleichung folgende Gestalt annehmen:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0 i p}{p} \left[\frac{1}{1 + i_1 p (b - x)}\right](b - x) - K_d x = \frac{K_l J_0 i_1 (b - x)}{1 + i_1 p (b - x)} - K_d x \tag{68}$$

und im Gleichgewichtszustand

$$Q = \frac{J_0 i_1 (b - y)}{y[1 + i_1 p (b - y)]}. \tag{69}$$

Die kinetische Formel können wir auch in der Form schreiben

$$\frac{dx}{\frac{J_0 i (b - x)}{1 + i_1 p (b - x)} - Q x} = K_l \, dt. \tag{70}$$

Nach dem Einsetzen des Q-Wertes läßt sich diese Gleichung integrieren.

2. Der einfachste Fall — von einem Dunkelvorgang begleitet.

In dem vorigen Kapitel wurde der Fall betrachtet, wo einerseits die Lichtreaktion und andererseits der Dunkelvorgang auftritt. Jetzt wollen wir den Fall betrachten, wo ein Dunkelgleichgewicht von allereinfachster Form durch das Licht verschoben wird, und dabei nur ein Teilvorgang lichtempfindlich ist.

Die Differentialformel für diesen Fall wird folgenden Ausdruck haben:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0}{p} [1 - e^{-ip(b-x)}] + K_d' (b - x) - K_d'' x. \tag{71}$$

Das Lichtgleichgewicht erhält demzufolge folgende Gestalt:

$$\frac{K_l J_0}{p} [1 - e^{-ip(b-y)}] + K_d' (b - y) = K_d'' y. \tag{72}$$

Das reine Dunkelgleichgewicht dagegen wird gleich

$$q = \frac{K_d'}{K_d''} = \frac{y'}{b - y'} \tag{73}$$

sein.

Daraus folgt $K_d' = q K_d''$.

Setzen wir diesen Wert in die Lichtgleichgewichtsformel ein, dann erhalten wir

$$\frac{K_1 J_0}{p}\left[1 - e^{-ip(b-y)}\right] + q K_d''(b - y) = K_d'' y \tag{74}$$

oder

$$K_d''[y - qb + qy] = \frac{K_1 J_0}{p}\left[1 - e^{-ip(b-y)}\right]. \tag{75}$$

Betrachten wir jetzt die Grenzfälle näher:

a) Sehr starke Absorption.

Dann erhält die Formel folgenden Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1 J_0}{p} + K_d'(b - x) - K_d'' x. \tag{76}$$

Die Formel wird bei $\frac{dx}{dt} = 0$ und $K_d' = q K_d''$ gleich

$$K_d'' = \frac{K_1 J_0}{p[y(q + 1) - qb]} \tag{77}$$

sein.

Stellen wir diesen Wert in die Formel 76 ein, so erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1 J_0}{p} + \frac{K_1 J_0 q(b - x)}{p[y(q + 1) - qb]} - \frac{K_1 J_0 x}{p[y(q + 1) - qb]}$$

$$= \frac{K_1 J_0}{p}\left[1 + \frac{q(b - x)}{y(q + 1) - qb} - \frac{x}{y(q + 1) - qb}\right] = \frac{K_1 J_0}{p} \cdot \frac{(q + 1)(y - x)}{y(q + 1) - qb}$$

oder

$$\frac{dx}{y - x} = \frac{K_1 J_0}{p} \cdot \frac{q + 1}{y(q + 1) - qb}\, dt.$$

Ziehen wir weiter in Betracht, daß

$$q = \frac{y'}{b - y'},$$

so erhalten wir

$$\frac{dx}{y - x} = \frac{K_1 J_0}{p(y - y')}\, dt.$$

Nach Integrierung ergibt sich

$$K_1 J_0 = p(y - y') \ln \frac{y}{y - x} : t, \tag{78}$$

falls bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist.

Somit haben wir wieder die logarithmische Linie erhalten. Nur der Proportionalitätsfaktor vor dem Logarithmus enthält die Differenz der beiden Gleichgewichtszustandskonzentrationen.

b) Sehr schwache Absorption.

Die Formel erhält nach der Reihenzerlegung und entsprechenden Umformungen die Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = K_l J_0 i (b - x) + K_d' (b - x) - K_d'' x . \tag{79}$$

Die Gleichgewichtsgleichung wird gleich

$$K_l J_0 i (b - y) + K_d' (b - y) = K_d'' y \tag{80}$$

sein.

Da $K_d' = q K_d''$ und $q = \frac{y'}{b - y'}$ und $K_d'' = \frac{K J_0 i (b - y)(b - y')}{b(y - y')}$

sind, so erhalten wir nach Einsetzung dieser Werte in die Formel 80 und entsprechenden Umformungen die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in folgender Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0 i (b - y')}{(y - y')} (y - x) . \tag{81}$$

Nach der Integrierung erhalten wir, falls bei $t = 0$, $x = 0$ ist, wieder unsere logarithmische Linie:

$$K_l J_0 i = \frac{y - y'}{b - y'} \ln \frac{y}{y - x} : t . \tag{82}$$

An diesen beiden Beispielen sehen wir wieder, wie durch Einführung zweier experimenteller Größen y und y' die Integrierung sehr erleichtert wird, und wie wir zu einfachen, experimentell leicht faßbaren Formeln gelangen.

3. Der Fall mit zwei Reaktionskomponenten.

Der einfachste Typus dieser Reaktionsklasse wird der folgende sein:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l J_0}{p} \left[1 - e^{-ip(b-x)}\right](a - x) - K_d x . \tag{83}$$

Der Gleichgewichtszustand erhält folgenden Ausdruck

$$Q = \frac{K_d}{K_l} = \frac{J_0 \left[1 - e^{-ip(b-y)}\right](a - y)}{p y} . \tag{84}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung können wir demzufolge in folgender Form schreiben:

$$K_l dt = \frac{dx}{\frac{J_0}{p}\left[1 - e^{-ip(b-x)}\right](a - x) - Q x} . \tag{85}$$

Betrachten wir die drei Grenzfälle.

a) Sehr starke Absorption.

Die Formel erhält dann folgende Gestalt:

$$K_l\, d\, t = \frac{d\, x}{\frac{J_0}{p} \cdot (a - x) - Q\, x}. \tag{86}$$

Q wird dagegen gleich:

$$Q = \frac{J_0\,(a - y)}{p\, y}$$

sein. Demzufolge erhalten wir

$$\frac{J_0}{p} K_l\, d\, t = \frac{d\, x}{(a - x) - \frac{a - y}{y}\, x} = \frac{y\, d\, x}{y\,(a - x) - (a - y)\, x} = \frac{y\, d\, x}{a\,(y - x)}.$$

Nach der Integrierung erhalten wir

$$K_l J_0 = \frac{p\, y}{Q} \ln \frac{y}{y - x} : t, \tag{87}$$

falls bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist.

Da

$$Q = \frac{K\, d}{K_l} = \frac{J_0\,(a - y)}{p\, y}$$

ist, so können wir unsere Gleichung auch in der Form darstellen:

$$K_d = \frac{b - y}{b} \ln \frac{y}{y - x} : t. \tag{88}$$

b) Die Absorption ist sehr schwach:

In diesem Falle werden

$$Q = \frac{J_0\, i\,(b - y)(a - y)}{y} \tag{89}$$

und

$$K_l\, d\, t = \frac{d\, x}{J_0\, i\,(a - x)(b - x) - Q\, x} \tag{90}$$

sein.

Nach Einsetzung vom Q-Werte und entsprechenden Umformungen erhalten wir

$$K_l J_0\, i\, d\, t = \frac{y\, d\, x}{y\left(\frac{a\, b}{y} - x\right)(y - x)}. \tag{91}$$

Nach der Integrierung erhalten wir

$$K_l J_0\, i = \frac{1}{\left[\frac{a\, b}{y} - y\right]} \ln \frac{\left[y\left(\frac{a\, b}{y} - x\right)\right]}{\left[\frac{a\, b}{y}\,(y - x)\right]} : t. \tag{92}$$

Wir erhalten eine logarithmische Gleichung der Reaktionen zweiter Ordnung. Da $\frac{ab}{y}$ — konstant ist, so ist die Berechnung der Versuche nach der Gleichung, wie zu ersehen, sehr leicht.

Der andere Fall mit zwei Komponenten hat folgende Form:

$$\frac{dx}{dt} = K_l \frac{J_1 J_2 S}{p} \left[1 - e^{-i_1 p (a-x)}\right]\left[1 - e^{-i_2 p (b-x)}\right] - K_d x. \qquad (93)$$

Für den Gleichgewichtszustand erhalten wir

$$Q = \frac{K_d}{K_l} = \frac{J_1 J_2 S \left[1 - e^{-i_1 p (a-y)}\right]\left[1 - e^{-i_1 p (b-y)}\right]}{p y}. \qquad (94)$$

Betrachten wir die Grenzfälle näher.

a) Sehr schwache Absorption.

Nach der Reihenentwicklung der Exponentialfunktionen und entsprechenden Umformungen auf bekannte Weise erhalten wir:

$$Q = \frac{J_1 J_2 S}{p y}\left[i_1 p (a-y)\, i_2 p (b-y)\right] = \frac{J_1 J_2 v\, i_1 i_2 (a-y)(b-y)}{y} \qquad (95)$$

und

$$\frac{dx}{dt} = K_l \left[J_1 J_2 i_1 i_2 v (a-x)(b-x) - Q x\right]. \qquad (96)$$

Nach dem Einsetzen vom Q-Wert in diese Gleichung erhalten wir

$$K_l J_1 J_2 i_1 i_2 v t = \int \frac{y\, dx}{y(a-x)(b-x) - x(a-y)(b-y)} + \text{Konst.}$$

$$= \int \frac{dx}{\left(\frac{ab}{y} - x\right)(y-x)} + \text{Konst.}$$

Daraus folgt, falls bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist.

$$K_l J_1 J_2 i_1 i_2 v t = \frac{1}{\frac{ab}{y} - y} \ln \frac{y\left[\frac{ab}{y} - x\right]}{\frac{ab}{y}(y-x)}. \qquad (97)$$

b) Starke Absorption.

Für starke Absorption werden

$$Q = \frac{J_1 J_2 S}{p y}$$

und

$$\frac{dx}{dt} = K_l \left[\frac{J_1 J_2 S}{p} - Q x\right] = K_l \frac{J_1 J_2 S}{p y}(y - x).$$

Nach der Integrierung erhalten wir

$$K_i J_1 J_2 = \frac{y}{h} \ln \frac{y}{y - x} : t, \tag{98}$$

weil $p h = S$ ist und h die Höhe der Reaktionsschicht bedeutet.

4. Lichtgleichgewichte.

Wir könnten eine Reihe verschiedener Gleichgewichtstypen weiter mathematisch bearbeiten, aber das wäre eigentlich eine Wiederholung des eben Gesagten. Deshalb wollen wir die Fälle näher betrachten, die irgend etwas Neues oder Charakteristisches ergeben. Der Charakter der Ableitungen bleibt aber der frühere. Hier wollen wir die kinetische Gleichung für ein Lichtgleichgewicht ableiten und ihre Eigenschaften kennen lernen.

Die kinetische Gleichung erhält folgenden Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_i' J_1}{p} \left[1 - e^{-i_1 p (a - x)}\right] - \frac{K_i'' J_2}{p} \left[1 - e^{-i_2 p x}\right]. \tag{99}$$

Der Gleichgewichtszustand ist gleich:

$$Q = \frac{K_i''}{K_i'} = \frac{J_1 \left[1 - e^{-i_2 p (a - y)}\right]}{J_2 \left[1 - e^{-i_2 p y}\right]}. \tag{100}$$

Grenzfälle.

a) Starke Absorption.

Die Formel erhält folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_i' J_1}{p} - \frac{K_i'' J_2}{p} \tag{101}$$

und Q wird gleich

$$Q = \frac{J_1}{J_2} \tag{102}$$

sein.

Die Integrierung der kinetischen Gleichung ergibt uns den Ausdruck

$$x = \left[\frac{K_i' J_1}{p} - \frac{K_i'' J_2}{p}\right] t + \text{Konst.} = \frac{K_i'}{p} [J_1 - Q J_2] + \text{Konst.};$$

da $Q = J_1/J_2$, so wird

$$x = \text{Konst.}$$

Da bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist, so folgt, daß auch Konst. $= 0$ ist, d. h., daß auch

$$x = 0$$

sein muß.

Mit anderen Worten gesagt, dieser Fall ist unmöglich und zwei lineare entgegengerichtete Reaktionen können kein stabiles Gleichgewicht ergeben.

b) Schwache Absorption.

Die kinetische Gleichung erhält nach den üblichen Umformungen den Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = K_l' \left[J_1 i_1 (a - x) - Q J_2 i_2 x \right] \tag{103}$$

und Q wird gleich

$$Q = \frac{J_1 i_1 (a - y)}{J_2 i_2 y} = \frac{K_l''}{K_l'} \tag{104}$$

sein.

Setzt man Q in die Formel 103 ein, so erhält man

$$K_l' J_1 i_1 \, dt = \frac{y \, dx}{a(y - x)} .$$

Nach Integrierung erhält man, falls bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist

$$K_l' J_1 i_1 = \frac{y}{a} \ln \frac{y}{y - x} : t . \tag{105}$$

Die Konstante K_l' kann man mit Zuhilfenahme der Formel 104 durch K_l'' ersetzen. Dann erhalten wir:

$$K_l'' J_2 i_2 = \frac{a - y}{a} \ln \frac{y}{y - x} : t . \tag{106}$$

c) Eine Komponente absorbiert stark, die andere schwach.

Nehmen wir an, daß i_1 — starke Absorption und i_2 — schwache aufweist; dann erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = K_l' \left[\frac{J_1}{p} - Q J_2 i_2 x \right] \tag{107}$$

und

$$Q = \frac{K_l''}{K_l'} = \frac{J_1}{p J_2 i_2 y} . \tag{108}$$

Die Integrierung ergibt einen sehr einfachen Ausdruck:

$$K_l' J_1 = p y \ln \frac{y}{y - x} : t . \tag{109}$$

5. Lichtgleichgewicht. Komplizierterer Fall.

Nun wollen wir noch einen Fall mit zwei Komponenten näher betrachten, der in der Praxis häufig auftritt.

Seine kinetische Gleichung wird den Ausdruck besitzen

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l' J_1}{p}\left[1 - e^{-i_1 p(b-x)}\right](a - x) - \frac{K_l'' J_2}{p}\left[1 - e^{-i_2 p x}\right]. \qquad (110)$$

Das Gleichgewicht ist gleich

$$Q = \frac{K_l''}{K_l'} = \frac{J_1\left[1 - e^{-i_1 p(b-y)}\right](a-y)}{J_2\left[1 - e^{-i_2 p y}\right]}. \qquad (111)$$

Grenzfälle.

a) Starke Absorption der beiden Komponenten.

Es wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_l'}{p}\left[J_1(a-x) - J_2 Q\right] \qquad (112)$$

und

$$Q = \frac{J_1(a-y)}{J_2} \qquad (113)$$

sein.

Nach der Integrierung erhalten wir

$$K_l' J_1 = p \ln \frac{y}{y-x} : t \qquad (114)$$

oder

$$K_l'' J_2 = p(a-y) \ln \frac{y}{y-x} : t. \qquad (115)$$

b) Schwache Absorption der beiden Komponenten.

Es wird dann

$$\frac{dx}{dt} = K_l'\left[J_1 i_1 (b-x)(a-x) - Q J_2 i_2 x\right] \qquad (116)$$

und

$$Q = \frac{K_l''}{K_l'} = \frac{J_1 i_1 (b-y)(a-y)}{J_2 i_2 y}. \qquad (117)$$

Nach der Integrierung erhalten wir

$$K_l J_1 i = \frac{1}{\frac{ab}{y} - y} \ln \frac{y\left[\frac{ab}{y} - x\right]}{\frac{ab}{y}(y-x)} : t. \qquad (118)$$

III. Scheinbar umkehrbare Lichtreaktionen oder falsche photochemische Gleichgewichte.

Ein wahres photochemisches Gleichgewicht besteht bekanntlich darin, daß ein im Lichte sich bildender Körper das Bestreben hat, in den Ausgangskörper sich zurück zu verwandeln. Je größer seine Konzentration wird, desto größer wird auch dies Bestreben sein. Bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen werden die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten einander gleich sein und es entsteht ein stationärer Gleichgewichtszustand, der nur so lange währt, wie die Lichtenergie zuströmt. Hört das Licht auf, so kehrt das ganze System in seine frühere Lage zurück. Belichtet man von neuem, so stellt sich wieder das Gleichgewicht ein usw. und das Spiel kann ohne Ende wiederholt werden, und es ändert sich am ganzen System nichts.

Stellen wir uns jetzt folgenden Vorgang vor. Durch regelmäßige Zufuhr des Ausgangsstoffes wird seine Konzentration konstant gehalten. Dadurch wird erzielt, daß die Bildung des neuen Körpers linear, d. h. proportional der Zeit, verläuft. Gibt man diesem System noch einen Körper hinzu, der den sich neubildenden Körper durch Verbrauch zum Verschwinden bringt, so erscheint folgendes: Einerseits erfolgt eine Bildung des Körpers, andererseits verschwindet er. Bei bestimmten Konzentrations- und Versuchsverhältnissen werden die Geschwindigkeiten der beiden Vorgänge einander gleich werden, und es wird sich ein Gleichgewicht einstellen müssen. Das ist aber ein Scheingleichgewicht, denn es währt nur so lange, wie für die Zufuhr des Ausgangsstoffes gesorgt wird, und im Grunde ist es ein irreversibler Vorgang der chemischen Veränderung des dritten Körpers.

Hört die Lichtwirkung auf, so wird der sich neu bildende Körper durch den dritten Körper vollständig verbraucht und das System kehrt äußerlich in die frühere Lage zurück. Belichtet man von neuem, so stellt sich wieder das Gleichgewicht ein. Da aber während der Reaktion eine gewisse Konzentrationsänderung des dritten Körpers stattfindet, so ist das Gleichgewicht auch etwas verschoben. Diese Veränderung der Gleichgewichtslage erfolgt aber so langsam, daß praktisch für kurze Zeitintervalle das Gleichgewicht als konstant angesehen werden kann.

Das Belichten und Verdunkeln kann demzufolge nicht ohne Ende weitergeführt werden, ohne das ganze System einer Änderung

zu unterwerfen. Mit anderen Worten gesagt, wir haben eine Kombination zweier irreversibler Systeme, die unter bestimmten Versuchsbedingungen und Konzentrationsverhältnissen in bezug auf irgendeine Reaktionskomponente eine scheinbare Reversibilität ergeben, indem diese Komponente erscheint und wieder verschwindet. Aber dies Verschwinden rührt nicht daher, daß sie in den Ausgangsstoff zurückverwandelt wird, sondern weil sie durch andere Körper irreversibel verbraucht wird.

Derartige ihrem Wesen nach irreversible Vorgänge können wir als scheinbare oder falsche photochemische Gleichgewichte bezeichnen.

Weiter unten wollen wir einige einfachere Systemkombinationen näher betrachten und dieselben mathematisch bearbeiten.

1. Der einfachste Fall eines falschen Gleichgewichtes.

Wir haben folgende Kombination zweier unabhängiger irreversibler Reaktionen

$$1.\ A + \text{Licht} \rightarrow B,$$
$$2.\ B + C \rightarrow D,$$

d. h. A verwandelt sich im Lichte in einen neuen Körper B, der mit dem Körper C im Dunkeln in Reaktion treten kann und dabei einen neuen Körper D bildet.

Wird C zu A hinzugefügt, so verlaufen die beiden Vorgänge gleichzeitig und das Auftreten von B in freiem Zustande hängt davon ab, welcher von den beiden Vorgängen überwiegt.

Wählen wir jetzt die Versuchsanordnung derart, daß die Konzentration von A konstant gehalten wird. Die Konzentration von C wird im Überschusse zu B genommen (ev. auch konstant gehalten); aus diesem Grunde kann sie praktisch auch als konstant angenommen werden. Unter diesen Bedingungen erhalten die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für die beiden Teilvorgänge und für die Veränderung von B folgende Gestalt:

Für die Bildung von B

$$1)\qquad \frac{d x_1}{d t} = \frac{K_1 J_0}{p}\left[1 - e^{-ipa}\right], \qquad (119)$$

weil der erste Vorgang eine Lichtreaktion darstellt; der Verlauf ist linear; und für die Abnahme von B

2) $$\frac{d x_2}{d t} = K_d b_1 (c). \tag{120}$$

C kann praktisch als konstant angenommen werden.

Verlaufen die beiden Vorgänge gleichzeitig, so wird die resultierende Geschwindigkeit gleich

$$\frac{d x}{d t} = \frac{K_l J_0}{p} \left[1 - e^{-i p a}\right] - K_d c x \tag{121}$$

sein.

Stellt sich ein Gleichgewicht ein, so wird es gleich

$$Q = \frac{K_d}{K_l} = \frac{J_0 \left[1 - e^{-i p a}\right]}{p c y} \tag{122}$$

sein.

D. h., daß dieses scheinbare Gleichgewicht proportional der absorbierten Lichtmenge und umgekehrt proportional der Konzentration der Gegenreaktion ist. Lichtverstärkung und Temperaturverminderung verschieben das Gleichgewicht zugunsten der Lichtreaktion und die Temperaturerhöhung zugunsten der Dunkelreaktion. Wir erhalten somit alle Eigenschaften eines wahren Gleichgewichtes Diese Ähnlichkeit ist aber, wie zu ersehen, eine rein äußerliche. Um dieses Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, bedarf es einer stetigen Zufuhr des A-Körpers und unter diesen Umständen erfolgt eine stetige Abnahme der C-Konzentration und somit eine stetige, aber langsame Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Lichtreaktion.

Hört die Lichtwirkung auf, so wird das gebildete B durch C vollständig verbraucht.

Hier sind noch zwei Grenzfälle denkbar

a) A absorbiert sehr stark das Licht.

Dann wird

$$Q = \frac{J_0}{p c y} \tag{123}$$

sein.

b) A absorbiert sehr schwach.

Dann wird

$$Q = \frac{J_0 i a}{c y} \tag{124}$$

sein.

Jetzt gehen wir zur Ableitung der kinetischen Gleichung für unsere Fälle über.

Bezeichnen wir zur Verkürzung

$$A = \frac{J_0}{p}[1 - e^{-ipa}]. \tag{125}$$

Dann wird

$$Q = \frac{A}{cy}$$

und

$$\frac{dx}{dt} = K_l[A - Qcx] \tag{126}$$

sein.

Daraus folgt weiter

$$\frac{dx}{A\left[1 - \frac{x}{y}\right]} = K_l\,dt$$

oder nach Integrierung, falls bei $t = 0$ auch $x = 0$ ist,

$$K_l t = \frac{y}{A} \ln \frac{y}{y - x}$$

oder

$$K_l J_0 = \frac{yp}{[1 - e^{-ipa}]} \ln \frac{y}{y - x} : t. \tag{127}$$

Wir erhalten somit eine logarithmische Linie.

Im Falle a) der sehr starken Absorption erhalten wir:

$$K_l J_0 = yp \ln \frac{y}{y - x} : t \tag{128}$$

und bei sehr schwacher Absorption

$$K_l J_0 i = \frac{y}{a} \ln \frac{y}{y - x} : t. \tag{129}$$

Man kann die letzten drei Gleichungen auch in Exponentialform benutzen

$$x = y\left[1 - e^{-\frac{K_l J_0[1 - e^{-ipa}]}{y}t}\right], \tag{130}$$

$$x = y\left[1 - e^{-\frac{K_l J_0 t}{py}}\right] \tag{131}$$

und

$$x = y\left[1 - e^{-\frac{K_l J_0 iat}{y}}\right]. \tag{132}$$

Wir können uns auch den Fall vorstellen, das nicht der erste, sondern der zweite Vorgang lichtempfindlich ist. Dann erhält die kinetische Gleichung folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = K_d a - \frac{K_l J_0}{p}[1 - e^{-ipx}]\,c. \tag{133}$$

Auch hier ist für die Konstanz der Konzentration des ersten Körpers a und dem dritten c gesorgt worden. Der als Zwischenprodukt entstehende zweite Körper ist der lichtempfindliche Faktor.

Der Gleichgewichtszustand wird durch folgende Gleichung charakterisiert:

$$Q = \frac{K_d}{K_l} = \frac{J_0 c}{p a}[1 - e^{-ipy}]. \tag{134}$$

Nach üblichen Umformungen erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = K_l\left[a Q \frac{J_0 c}{p} + \frac{J_0 c}{p} e^{-ipx}\right] = \frac{K_l J_0 c}{p}[e^{-ipx} - e^{-ipy}],$$

weiter folgt

$$\frac{K_l J_0 c t}{p} = \int \frac{dx}{e^{-ipx} - e^{-ipy}} + \text{Konst.}$$

Da bei $t = 0$ auch $x = 0$ wird, so folgt daraus

$$K_l J_0 = \frac{1}{ipce^{-ipy}}\left[\ln \frac{1 - e^{-ipy}}{e^{-ipx} - e^{-ipy}} - ipx\right] : t. \tag{135}$$

Bei sehr schwacher Lichtabsorption erhält man nach entsprechenden Umformungen

$$K_l J_0 = \frac{p}{c} \ln \frac{y}{y - x} : t. \tag{136}$$

Man kann sich auch andere Fälle, wie z. B. den, daß die beiden Vorgänge lichtempfindlich sind, oder auch mehrere Komponenten bei der Reaktion teilnehmen, vorstellen. Sind die oben angeführten Bedingungen erfüllt, so stellt sich ein falsches Gleichgewicht ein. Je mehr Komponenten im Spiele sind, desto komplizierter gestaltet sich der Vorgang und desto schwieriger ist seine experimentelle und theoretische Bearbeitung.

Berlin, Juli 1919.

Bücherbesprechungen.

Victor Henri, Études de Photochimie. 1919. Paris, Gauthier-Villars et Cie.

„Jede Person, die den jetzt wieder aufgenommenen Postverkehr benutzt, um eine Bekanntschaft in den bis vor kurzem abgesperrten Ländern zu erneuern, vollbringt eine menschenfreundliche und sogar patriotische Tat." Mit diesen Worten einer englischen Zeitschrift begrüßt der Berichterstatter freudig die Zusendung der vorliegenden Schrift durch ihren Autor, als ein gutes Zeichen des Wiederauflebens der internationalen geistigen Beziehungen. Der hochverdiente Verf. bespricht in dieser Monographie eingehend die Ergebnisse seiner grundlegenden Studien über die Absorption im Ultrarot und im Ultraviolett bei organischen Verbindungen. Die Technik der Messungen wird geschildert, besonders gründlich das vom Verf. ausgearbeitete, noch viel zu wenig angewendete Verfahren zur quantitativen Spektralphotometrie im Ultraviolett, und seine zur Dispersionsmessung im nämlichen Spektralgebiet geschaffenen Apparatur. Nach einer Erörterung über die moderne Theorie der Absorption und Dispersion folgen die den Hauptteil des Werkes einnehmenden Ausführungen über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und optischen Eigenschaften, die eine überaus reiche Fundgrube für den Physikochemiker darstellen.

F. W. Küster, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. 21. Auflage, bearbeitet von A. Thiel. 1919. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Berlin und Leipzig. geb. M. 6.—.

Die Neuauflage der ausgezeichneten Tabellen, die keiner weiteren Empfehlung bedürfen, ist durch einige Tafeln über Aräometerangaben und Dichtewerte, über Maßeinheiten und Formelzeichen sowie über Fehlerrechnung erweitert worden.

Literaturverzeichnis.

Wissenschaftliche Photographie.

Photographische Optik.

K. W. F. Kohlrausch, Prüfung photographischer Objektive. Phot. Korr. 1920, 45—62. — Phot. Rundschau 1920, 140—145; 155—164.

Apparate; Aufnahmeverfahren.

J. Jurs, Belichtungsverschlüsse und ihr Verhalten zur Belichtungszeit und zum Belichtungswert. Phot. Rundschau 1920, 39—42; 52—57; 68—71.

Photographische Schichten.

J. H. Christensen, Silberhalogen-Gelatinehäutchen (kornlose; für nachträgliche Verstärkung). Chem. Zentr. 1920, II, 748.

K. Kieser, Die Messung des Glanzes photographischer Papiere. Z. f. angew. Chem. 1919, 357—359.

Sensitometrie; Schwärzungsgesetz.

J. M. Eder, Ein neues Graukeilphotometer für Sensitometrie, für photographische Kopierverfahren und wissenschaftliche Lichtmessungen. Phot. Korr. 1919, 244—271. — Eder-Hechts Graukeil-Photometer für Sensitometrie und Lichtmessung. Phot. Korr. 1920, 1—9; 41—44; 83—86.

A. Hübl, Ein Verfahren zur Ermittlung der photographischen Wirkung eines Lichtes. Z. f. Repr. 1919, 74—77; 82—84; 90—92. — Die Bestimmung des Schwarzschildschen Exponenten und ihre Bedeutung für die photographische Praxis. Phot. Korr. 1919, 363—368.
H. Lux, Schwärzungsmesser. Phot. Korr. 1920, 13—15.
Lüppo-Cramer, Über die Abweichungen von der Reziprozitätsregel. Phot. Korr. 1920, 168—169. — Sensitometrie und Praxis. Phot. Rundschau 1920, 193—195.
E. Stenger, Die Sensitometrie der photographischen Trockenplatte. Z. f. Repr. 1920, 18—23.
E. Lehmann, Über Helligkeitswerte und ihre photographische Wiedergabe. Phot. Rundschau 1919, 257—269.

Latentes Bild.

Lüppo-Cramer, Die Bildentstehung auf der photographischen Platte. Die Naturw. 1920, 43—46.

Sensibilisierung.

Lüppo-Cramer, Farbenempfindlichkeit und Entwicklungsart. Phot. Rundschau 1920, 129—130.
A. Hübl, Farbenempfindliche Kollodiumemulsionen. Z. f. Repr. 1920, 10—11.
XX, Die Anwendung des Dicyans bei der Sternspektroskopie. Chem. Zentr. 1920, IV, 59.
W. J. Pope, Die Photographie gefärbter Objekte. Chem. Zentr. 1920, IV, 60; Phys. Ber. I, 357.

Negativverfahren.

E. Valenta, Untersuchung von organischen Entwicklersubstanzen. Phot. Korr. 1920, 150—155.
F. Formstecher, Der Belichtungsspielraum im photographischen Entwicklungsverfahren. Phot. Rundschau 1920, 114—116.
S. E. Sheppard und **G. Meyer**, Chemische Induktion bei der photographischen Entwicklung. I. Induktion und Watkinsscher Faktor. Journ. Amer. Chem. Soc. 1920, 689—700.

Positivverfahren.

K. Kieser, Die Gradations-Bezeichnungen photographischer Papiere. Phot. Ind. 1920, 424—425.
G. Staess, Verfahren zur Herstellung verstärkter Abzüge von flauen Negativen. Chem. Zentr. 1920, II, 316.
F. Formstecher, Der automatische Ausgleich im Auskopierprozeß. Phot. Ind. 1920, 4—5 (siehe auch Phot. Rundsch. 1919, 60, 75, 325; Phot. Chronik 1919, Heft 55/56; Phot. Korr. 1919, 203, 224). — Der Kopierfarbenton und seine Beeinflussung. Chem. Zentr. 1920, IV, 156.

Farbenphotographie.

P. R. Kögel, Die Verwendung der Blütenfarbstoffe für die Farbenphotographie. Phot. Korr. 1920, 86—91. — Die Konstitution von Ausbleichfarbstoffen der Zukunft. Phot. Korr. 1920, 120—123.
F. E. Ives, Ein neuer photographischer Beizenfarbenprozeß. Phot. Korr. 1920, 103—105.

Angewandte Photographie.

R. E. Slade, Der Nachweis der Strahlung beim Arbeiten mit X-Strahlen. (Zusammenhang zwischen photographischer Wirksamkeit und Wellenlänge der X-Strahlen.) Chem. Zentr. 1920, I, 403.
L. Grebe und **A. Bachem**, Über die Einsteinverschiebung im Gravitationsfeld der Sonne. Z. f. Physik 1920, 51. (Scheinbare Verschiebung von Spektrallinien durch gegenseitige Beeinflussung nahe benachbarter Linien.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

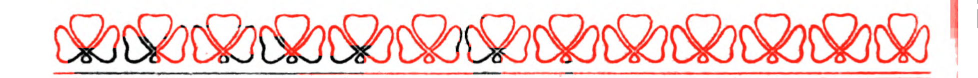


1921

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

12 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes M. 40.—, nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.

Ausgegeben im Januar 1921.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Torsten Swensson, Über Photobromierung von Toluol und Xylol.

M. Volmer, Zur Entwicklungstheorie des latenten Bildes.

A. Kalähne und W. Federlin, Die Lichtstrahlung des Chininsulfates bei Abgabe und Aufnahme des Kristallwassers.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XX. Band. 1921. Heft 6, 7 u. 8.

Photochemische Studien.

XII. Einfluß der Temperatur auf die photochemischen Vorgänge.

Von

J. Plotnikow.

Mit 1 Figur im Text.

Da die photochemischen Vorgänge sich von den gewöhnlichen Dunkelreaktionen ihrem inneren Wesen nach unterscheiden, so müssen auch alle ihre Eigenschaften und ihr innerer Mechanismus von denen der Dunkelvorgänge verschieden sein. Demzufolge muß auch der Temperatureinfluß auf die Lichtreaktionen ein anderer sein. Da das Primärstadium des photochemischen Vorganges einen photoelektrischen Charakter trägt und diese Erscheinung ihrerseits von der Temperatur in hohem Grade unabhängig ist, so war es schon von vornherein zu erwarten, daß die Temperatur auf die Lichtreaktionen keinen, event. sehr geringen Einfluß ausüben werde. Vergleicht man die Wirkung der kurzen Lichtwellen (mit großer Schwingungszahl) auf ein Elektron mit der Temperatureinwirkung auf dasselbe, so kommt man zum Schluß, daß nur sehr hohe Temperatur von vielen Zehntausenden Graden dieselbe Energie zur Lostrennung eines Elektrons mit der entsprechenden Geschwindigkeit, wie es die Lichtstrahlen von großer Schwingungszahl tun, liefern können. Danach können wir erwarten, daß der Temperatureinfluß auf die Lichtreaktionen demjenigen auf die gewöhnlichen Reaktionen bei enorm hohen Temperaturen weitgehend ähneln wird. Wenden wir uns nun zu den Versuchen, um nachzuprüfen, ob unsere Schlußfolgerungen richtig seien. Der Temperaturkoeffizient der gewöhnlichen Dunkelreaktionen hat sich als eine Funktion der Temperatur erwiesen. Bei den tiefsten Temperaturen wurde bisher nur eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten, nämlich von J. Plotnikow, gemacht. Er fand ihn bei einer Temperatur von -100^0 für die Bromaddition des Äthylens gleich 6,2, der größte bisher bekannte Wert.

Im normalen Temperaturintervall von etwa 0^0 bis $+100^0$, in dem die meisten Reaktionen untersucht werden, hat sich der durchschnittliche Wert für den Temperaturkoeffizienten der Dunkel-

reaktionen gleich 2,5 ergeben. Bei hohen Temperaturen, etwa bei 1000° und höher, hat sich der Temperaturkoeffizient bei einer Reihe von Gasreaktionen gleich 1,3 durchschnittlich ergeben. Somit erhält man eine deutliche Veränderung des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur, die durch das vorstehende Diagramm (Fig. 1) veranschaulicht wird. In der Richtung nach den höheren Temperaturen strebt die Kurve asymptotisch dem Werte eins zu. Also

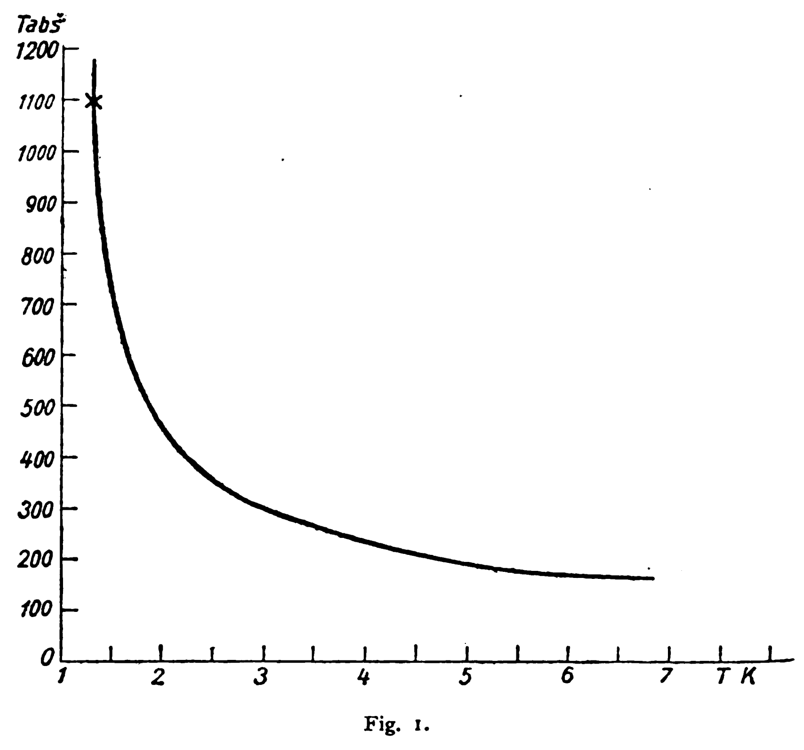


Fig. 1.

muß tatsächlich bei sehr hohen Temperaturen auch die Dunkelreaktion von der Temperatur unabhängig und in dieser Beziehung der Lichtreaktion ähnlich sein. Wie wir weiter unten sehen werden, ist der Temperaturkoeffizient der bisher untersuchten Lichtreaktionen nahe Eins, und somit stimmen unsere theoretischen Schlußfolgerungen mit den Tatsachen überein.

Ehe wir aber zu den weiteren Betrachtungen über den photochemischen Temperaturkoeffizienten übergehen, ist es am Platze, noch einige Betrachtungen über den Einfluß der Temperatur auf die chemischen Prozesse im allgemeinen anzustellen.

Stellen wir weiter die Frage auf: Wohin strebt der andere

Zweig der Kurve? Strebt er einem bestimmten, wenn auch großen, Wert oder asymptotisch der Unendlichkeit zu? Das sind sehr wichtige Fragen, auf die wir heutzutage infolge Fehlens des entsprechenden Versuchsmateriales keine Antwort geben können. Es müssen erst Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten bei noch tieferen Temperaturen ausgeführt werden. Wir haben einen Stoff, nämlich das Fluor, der mit einer ganzen Reihe anderer Substanzen sehr heftig reagiert; demzufolge könnten wir eine Reihe Reaktionen, die bei verschiedenen tiefen Temperaturen meßbar verlaufen, wählen. Mitunter reagiert das Fluor mit Wasserstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft (also bei -182^0) unter Explosion. Die Technik der Herstellung tiefer Temperaturen ist schon so weit vorgeschritten, daß wir verschiedene flüssige Gase in großen Mengen herzustellen imstande sind. Wir können auch Helium flüssig in genügenden Mengen haben und somit eine Temperatur von 4^0 abs., also ganz nahe am absoluten Nullpunkte, erreichen. Somit ist die prinzipielle Möglichkeit der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten bei sehr tiefen Temperaturen gegeben.

Die technischen Schwierigkeiten, die im Wege stehen, sind natürlich sehr groß, aber nicht unüberwindlich. Gelänge es uns, den Temperaturkoeffizienten bei der Temperatur des flüssigen Heliums zu bestimmen, so könnten wir die Kurve mit einer bestimmten Sicherheit bis zum absoluten Nullpunkte extrapolieren und somit die eben aufgestellte Frage beantworten. Ergibt sich ein endlicher Wert, so heißt es, daß auch beim absoluten Nullpunkte chemische Prozesse, wenn auch ungewöhnlich langsam, stattfinden können, und es steht uns nichts im Wege, durch einen Katalysator dieselbe zu beschleunigen. Wird die Kurve asymptotisch der Unendlichkeit zustreben, so können keine chemischen Prozesse vor sich gehen, und es wird ein völliger Ruhestand für die gewöhnlichen Dunkelreaktionen bei absolutem Nullpunkte eintreten. Da die Lichtreaktionen einen ungewöhnlich kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen und dabei stationäre Vorgänge sind, hindert uns nichts, anzunehmen, daß sie auch bei der Abwesenheit der Wärmeenergie, d. h. beim absoluten Nullpunkte, vor sich gehen können. Ebenso müssen auch dabei die photoelektrischen und radioaktiven Erscheinungen stattfinden können. Aus dem eben Gesagten können wir den Schluß ziehen, daß der absolute Nullpunkt, bei dem keine Wärmeenergie vorhanden ist, noch keine absolute Ruhe im allgemeinen bedeutet, sondern es können dabei eine Reihe von Pro-

zessen, wie die photochemischen, lichtelektrischen und radioaktiven, vor sich gehen. Auch in bezug auf die gewöhnlichen Dunkelreaktionen bleibt diese Frage, wie wir eben gesehen haben, noch unentschieden, und nur die weiteren Versuche können uns darüber Aufschluß geben.

Kehren wir wieder zu dem photochemischen Temperaturkoeffizienten zurück. E. Goldberg[1]) war der erste, der im Jahre 1902 darauf aufmerksam machte, daß die photochemischen Temperaturkoeffizienten einen kleinen, nahe an eins liegenden, Wert besitzen. Die Zahl der damals bekannten Lichtreaktionen war eine sehr geringe, und man konnte nichts Bestimmtes darüber sagen. Im Jahre 1910 machte J. Plotnikow die Beobachtung, daß die Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktionen, die als photochemisch-aktive Komponente das Jodatom enthielten, nämlich Jodwasserstoff- und Jodoformoxydationen, einen und denselben Wert 1,40 ergaben; für die Dunkelreaktionen erhielt er die Werte 2,07 und 2,61.

Das führte ihn zum Schluß, daß der photochemische Temperaturkoeffizient eine charakteristische photochemische Konstante sei und mit dem inneren Bau der photochemisch-aktiven Komponente, sei es ein Atom oder ein Radikal, in engem Zusammenhang stehen muß. Aus diesem Grunde sprach er die Vermutung aus, daß auch diese Reaktionen, bei denen als aktive photochemische Komponente das Brom- oder Chloratom fungiert, denselben Wert für den Temperaturkoeffizienten ergeben würden. Seine Versuche über die Bromeinwirkung aut Zimtsäure in verschiedenen Lösungsmitteln und auf Benzol bestätigten diese Vermutung; es ergab sich der Wert 1,40.

Aus diesem Grunde hielt er es für möglich, auch für das Chloratom denselben Wert 1,40 voraussagen zu können; die Versuche von Benrath und Tuchel über Chlorwasserzersetzung einerseits und von Nasarow über Chloraddition an Zimtsäure andererseits bestätigten diese Voraussetzung; es ergab sich wieder der Wert 1,40.

Im Jahre 1911 wurden von Plotnikow die Werte der bekannten Temperaturkoeffizienten tabellarisch zusammengestellt, und dabei hat sich das merkwürdige Resultat ergeben, daß alle Werte sich in drei Gruppen, die in der Tabelle weiter unten angegeben sind, einordnen lassen.

Die Mehrzahl der bisher bekannten Lichtreaktionen hat einen sehr kleinen, nahe an eins liegenden, Temperaturkoeffizienten 1,03 mit ±0,03; sie befinden sich in der ersten Gruppe. In die zweite

[1]) Goldberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 41. 1. 1903.

Gruppe sind die eingeordnet, die den Wert 1,20 mit $\pm 0{,}03$, und in die dritte, die den Wert $1{,}40 \pm 0{,}03$ besitzen ($\pm 0{,}03$ bedeutet nicht die Genauigkeit der Messungen verschiedener Autoren, sondern Schwankungen der Werte von dem mittleren Wert für jede Gruppe).

Die Klassifikation zeigt uns, daß hier eine uns unbekannte Regelmäßigkeit vorliegt. Besonders merkwürdig verhält sich die dritte Gruppe. Für die drei Elemente, Cl, Br und J, der siebenten Gruppe des periodischen Systems der Elemente hat sich in flüssigem Zustande derselbe Wert 1,40 ergeben. Die innere Struktur ihrer Atome aus den Elektronen muß weitgehend ähnlich sein. Die Lichtabsorption und die mit ihr verbundene photochemische Wirkung müssen mit dem inneren Bau der Atome im engen Zusammenhange stehen.

Die Klassifikation der photochemischen Temperaturkoeffizienten

nach Joh. Plotnikow.

Erste Gruppe.

Reaktion	Autor	Temp.-Intervall	T.K.
Photographische Platten	Lumière	-190^0 bis $+20^0$	1,03
„ „	Schellen	-32^0 „ 90^0	1,00
„ „	Padoa-Mervini	-85^0 „ 15^0	1,05
„ „	Dalezki	$+4^0$ „ 64^0	1,06
„ „	„	$+4^0$ „ 64^0	1,04
„ „	Abney, Dewar	bis 200^0	1,08
Oxalsäure + $FeCl_3$ in wässr. Lös. . .	Lemoine	3^0 bis 44^0	1,02
„ + „ „ „ „ . .	D. Berthelot	21^0 „ 61^0	1,01
„ + Uranylsalz in wässr. Lös.	Bruner-Kozak	4^0 „ 80^0	1,00
Wasserdampfzersetzung (H_2O) . . .	J. Andrejeff		1,08
Zyanin (Kollodiumhaut) + O_2 (gasf.) .	Schwezoff	20^0 „ 80^0	1,07
Pinachrom „ + O_2 „ .	„	20^0 „ 80^0	1,07
Pinaverdol „ + O_2 „ .	„	20^0 „ 80^0	1,07
Pinazyanol „ + O_2 „ .	„	20^0 „ 80^0	1,04
Lepidinzyanin „ + O_2 „ .	Wawiloff	20^0 „ 80^0	1,04
Chininsulfat + CrO_3 (wässr. Lös.) . .	Goldberg	20^0 „ 70^0	1,04
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ + Alkohol	Plotnikow	20^0 „ 30^0	1,00
$(NH_4)_2CrO_4$ + „	„	20^0 „ 30^0	1,02
Anthrazenpolymerisation	Weigert		1,04
$HgCl_2$ + $FeCl_3$ in Wasser	Ch. Winther	20^0 „ 60^0	1,04
NaOCl-Zerfall	Spencer		1,06
Lävulosedimerisation	D. Berthelot	40^0 „ 70^0	1,04
Phototropie von O-Tolyl-piperylosazon	Padoa-Tabellini	-90^0 „ -10^0	1,06
„ „ Benzaldehydphenylhydrosazon . . .	„ „	-10^0 „ $+10^0$	1,00
„ „ p.-diamido-Stilben-o-disulfonsäure . .	„ Zazzaroni	-10^0 „ 20^0	1,07
Chlorknallgasbildung (H_2 + Cl_2) . .	Denison, Roscoe		1,00
Kobaltioxalat $K_3Co(C_2O_4)_3$	Vranèk		1,06
Fehlingsche Lösung	Bolin-Linder	$+15^0$ „ 25^0	1,00

Literatur zu der ersten Gruppe.

Lumière, Comp. rend. **128**. 359.
Schellen, s. Precht, Arch. f. wiss. Phot. **1**. 58. 1899.
Padoa-Mervini, R. Akad. Lincei II. 1916; Gaz. chim. ital. **47**. I. 288. 1917.
v. Dalezki, Zeitschr. f. wiss. Phot., **18**. Heft 10. 1919.
Lemoine, Ann. chim. phys. **6**. 448. 1855.
Bruner-Kozak, Zeitschr. f. Elektroch. **17**. 355. 1911.
D. Berthelot, Compt. rend. **160**. 440. 1915.
J. Andrejeff, Ber. d. Petersb. Polytech. XV. 1911.
Schwezoff, Jour. russ. phys. chem. Ges. **6**. 1910; Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**. 65. 1910.
Wawiloff, Arch. d. Sc. Phys. Moscou I. 22. 1918.
E. Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**. 3. 1906.
J. Plotnikow, Zeitschr. f. wiss. Phot. 1919; Petersb. Akad. Ber. 1918.
Weigert, Ber. **42**. 854. 1909.
Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **11**. 62. 1912.
Spencer, Journ. chem. soc. **105**. 2565. 1914.
D. Berthelot, Comp. rend. **160**. 440. 1915.
Padoa-Tabellini, R. Akad. Lincei **21**. II. 188; Gaz. chim. ital. **45**. 10. 1915.
Padoa und Zazzaroni, R. Akad. Lincei **24**. 828. 1915.
Denison-Roscoe, s. Bewan, Proc. Cambr. Phil. Soc. (5) **12**. 398. 1904.
Vranèk, Zeitschr. f. Elektroch. **23**. 336. 1917.
Bolin-Linder, Zeitschr. f. physik. Chem. **93**. 721. 1919.

Zweite Gruppe.

Reaktion	Autor	Temp.-Intervall	T.K.
Ozonzersetzung in Gegenwart von Cl_2 als Katalysator	Weigert	15° bis 25°	1,17
Anthrazenpolymerisation	Luther-Weigert	154° „ 167°	1,21
Oxalsäure + $HgCl_2$ in wässr. Lös.	Eder-Valenta	0° „ 80°	1,19
Chlorknallgasbildung ($H_2 + Cl_2$)	Bevan, Bunsen	11° „ 16°	1,21
$SO_2 + O$ (in gasf. Zust.)	Coehn-Becker	50° „ 160°	1,20
Photogalvanische CuO-Zelle	Goldmann-Brodsky		1,20
Fehlingsche Lösung	Bolin-Linder	17° „ 27°	1,20

Literatur zu der zweiten Gruppe.

Weigert, Zeitschr. f. Elektroch. **14**. 591. 1908.
Luther-Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**. 319. 1905.
Eder-Valenta, Beitr. zur Photochemie II. 11. 1904.
Bevan-Bunsen, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 398. 1904.
Coehn-Becker, Zeitschr. f. physik. Chem. **70**. 88. 1909.
Goldmann-Brodsky, Ann. d. Phys. (4) **44**. 849. 1914.
Bolin-Linder, Zeitschr. f. physik. Chem. **93**. 721. 1919.

Dritte Gruppe.

Reaktion	Autor	Temp.-Intervall	T.K.
$2HJ + O$ (in wässr. Lös.)	Plotnikow	5° bis 50°	1,39
$CHJ_3 + O$ (in alkoh. Lös.)	"	3° " 51°	1,42
$CHJ_3 + O$ (in Benzollös.)	"		1,42
Br_2 + Zimtsäure in Benzollös. . . .	"	6° " 19°	1,37
Br_2 + Zimtsäure in CCl_4-Lös. . . .	"	1,5° " 19°	1,41
Br_2 + Benzol	"	6° " 19°	1,40
Cl_2 + Wasser	Benrath-Tuchel		1,40
Cl_2 + Benzol	Slator		1,50
Cl_2 + Zimtsäure in CCl_4-Lös. . . .	Nasarow		1,40
Styrol ⟶ Metastyrol (fest.) . . .	Lemoine	3° " 35°	1,37
H_2O_2-Zersetzung	Mathews-Curtis		1,50
Phototropie von Salizyliden-β-Naphthylamin	Padoa-Minganti	0° " −10°	1,40

Literatur zu der dritten Gruppe.

Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chem. **58** 1907; **64.** 1908; **75.** 1910; **78.** 1912.
Benrath-Tuchel, Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.** 383. 1913—14.
Slator, Zeitschr. f. physik. Chemie. **45.** 513. 1903.
Nazaroff, Zeitschr. f. wiss. Phot. **18.** Heft 10. 1919.
Lemoine, Compt. rend. **129.** 717. 1899.
Mathews-Curtis, Journ. phys. chim. **18.** 166. 521. 1914.
Padoa-Minganti, R Akad. Lincei II. 97. 1915; Gaz. chim. ital. **45.** 15. 1915.

Dunkelvorgänge.

Reaktion	Autor	Temp.-Intervall	T.K.
Zyaninoxydation durch O_2	Wawiloff	76° bis 112°	3,30
Pinachromoxydation durch O_2 . . .	"		
Pinaverdoloxydation " O_2 . . .	"	79° " 111°	3,30
Pinazyanoloxydation " O_2 . . .	"		
Lepidinzyaninoxydation durch O_2 . .	"	85° " 113°	3,00
Chinaldinzyaninoxydation " O_2 . .	"	86° " 116°	3,30
Phototropie von o-Tolyl-piperylosazon	Padoa-Tabellini	−90° " −10°	2,00
" " Benzaldehydphenylhydrosazon . . .	" "	−10° " +10°	1,70
" " Salizyliden-β-naphthylamin	Padoa-Minganti	0° " −10°	2,00
$2HJ + O$ (in wässr. Lös.)	Plotnikow	5° " 50°	2,07
$CHJ_3 + O$ (in Benzollös.)	"	6° " 51°	2,61
Kobaltioxalat $[K_3Co(C_2O_4)_3]$ . . .	Vranèk		4,56

Literatur dazu.

Wawiloff, Arch. d. Sc. Phys. Moskou I. 22. 1918.
Padoa-Tabellini, R. Akk. Lincei **21.** II. 188. 1915.
Padoa-Minganti, R. Akk. Lincei II. 197. 1915.
Plotnikow, Zeitschr. f. phys. Chemie **64.** 1918; **75.** 1910.
Vranèk, Zeitschr. f. Elektroch. **23.** 336. 1917.

In der Literatur findet man sehr oft Angaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen sich praktisch wenig verändert, wie z. B. bei organischen Photolysen in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren und bei manchen anderen Reaktionen. Es ist deshalb anzunehmen, daß der Temperaturkoeffizient dieser Vorgänge nahe Eins ist. Da aber direkte Messungen und Berechnungen von den Autoren nicht gemacht worden sind, so konnten diese Reaktionen in die obige Klassifikation nicht aufgenommen werden. Diese Untersuchungen zeigen aber, daß die erste Gruppe die größte Zahl der Reaktionen umfaßt und daß der Temperaturkoeffizient 1,03 der am häufigsten auftretende ist.

Danach müssen wir erwarten, daß auch der Temperaturkoeffizient mit diesen Faktoren zusammenhängt und eine charakteristische photochemische Konstante repräsentiert. Die in meiner Monographie[1]) angegebene Einordnung der Elemente gibt uns die Möglichkeit, weitere Schlüsse zu ziehen, daß auch die andere Triade der sechsten Gruppe, S, Se, Te, gleiche Werte ergeben wird. Ob diese Werte auch = 1,40 sein werden, läßt sich vorläufig nicht voraussagen. Auch die andere Gruppe der Elemente der sechsten Gruppe, O, Cr, Mo, W und Ur, müssen gleiche Temperaturkoeffizienten ergeben; da manche von ihnen, wie z. B. Cr und Ur, den Wert 1,03 besitzen, so müssen die übrigen auch denselben Wert ergeben. Was das Verhalten der anderen Elementengruppen anbetrifft, so wäre es verfrüht, jetzt schon, ohne entsprechendes Versuchsmaterial, irgendwelche Schlüsse der Voraussetzungen zu ziehen.

Ebenso können wir nichts Bestimmtes über den Wert des Temperaturkoeffizienten von Fluor sagen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß er denselben Wert 1,40 haben wird. Mit Sicherheit können wir vorläufig nur behaupten, daß dieses Element auch sehr lichtempfindlich ist.

Es wäre von großem Interesse, diese Werte der Temperaturkoeffizienten auf theoretischem Wege abzuleiten. Es sei aber zugleich bemerkt, daß diese Regelmäßigkeiten vorläufig nur für den flüssigen Zustand gelten. Im gasförmigen Zustande ist der Reaktionsmechanismus, wie es aus vielen bekannten Beispielen zu ersehen ist, ein viel komplizierterer. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß bei den Gasreaktionen Ionisationskerne, die zugleich auch Reaktionszentren sind, sich bilden, so wird der eigentliche Reaktions-

[1]) J. Plotnikow, Photochem. Valenz. Verein. Wiss. Verleg., Berlin 1920.

mechanismus durch den Diffusionsvorgang stark verdeckt; der Temperaturkoeffizient muß dann den Temperatureinfluß auf die Diffusion charakterisieren. Der letztere ist, wie bekannt, gleich 1,20, und es ist wohl keinem Zufall zuzuschreiben, daß gerade in der zweiten Gruppe, die dem Temperaturkoeffizienten denselben Wert 1,20 ergibt, sich viele Gasreaktionen befinden. Über den inneren Mechanismus der im festen Zustande stattfindenden Lichtreaktionen wissen wir überhaupt nichts.

Es erweckt den Eindruck, als ob nur zwei Werte der photochemischen Temperaturkoeffizienten anzunehmen seien — 1,03 und 1,40 — und der mittlere 1,20 als ein Diffusionstemperaturkoeffizient anzunehmen ist; dieser Wert muß nur dann erscheinen, wenn der Reaktionsverlauf heterogenen Charakter besitzt. Was die in flüssigem Zustande verlaufenden Reaktionen: Anthrazenpolymerisation und die Zersetzung der Ederschen Lösung anbetrifft, so sei darüber folgendes bemerkt. Für Anthrazenpolymerisation wurde von Weigert, im Gegensatz zu den früheren Versuchen von Luther und Weigert, der Wert 1,04 erhalten. Dem Verfasser erscheint dieser Wert einleuchtender, und demzufolge muß diese Reaktion in die erste Gruppe eingereiht werden. Bei der Ederschen Lösung fällt bekanntlich ein Niederschlag aus und die Reaktion wird durch Eisenverunreinigungen und Sauerstoff katalytisch beeinflußt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Umstand nicht ohne Einfluß ist. Es wäre sehr erwünscht, eine Neubestimmung bei verschiedenen Wellenlängen und bei reiner Lösung vorzunehmen. Bei der Fehlingschen Lösung ist der zweite T.K. vom Werte 1,20 bei Einwirkung kürzerer Wellenlängen erhalten, die eine Dunkelreaktion hervorrufen und die bei der Berechnung des T.K. nicht abgezogen wurde. In der dritten Gruppe sind die Werte für Benzolchlorierung und H_2O_2-Zersetzung etwas zu hoch ausgefallen. Im ersten Falle ist der Dunkelvorgang nicht abgezogen worden und demzufolge muß der Wert geringer sein und dem 1,40 sich nähern. Was die zweite Reaktion anbetrifft, so ist der Wert nach Angabe des Verfassers nahe an 1,50, d. h. daß er in der Tat kleiner anzunehmen ist. Eine weitere sehr wichtige Frage, die zu entscheiden wäre, ist diejenige über den Einfluß der Wellenlänge auf den Temperaturkoeffizienten. Laut theoretischer Auseinandersetzungen muß im ganzen Gebiete des einfachen Streifens der photochemischen Absorption der Temperaturkoeffizient von der Wellenlänge unabhängig sein. Befinden sich in einem Körper zwei oder mehrere lichtempfindliche Komponenten

mit zwei oder mehreren voneinander getrennt liegenden Streifen der „photochemischen Absorption", so können für die entsprechenden Wellenlängen auch verschiedene Temperaturkoeffizienten sich ergeben. So ist z. B. der Temperaturkoeffizient für die Elemente der 7. Gruppe für den sichtbaren Teil gleich 1,40. Für den anderen Streifen der photochemischen Absorption bei 220 $\mu\mu$ kann der Temperaturkoeffizient einen anderen vermutlich kleineren Wert haben. Lagern sich dagegen die Streifen teilweise übereinander oder bilden sich während des Prozesses photochemische Katalysatoren mit eigenen Streifen, so wird der Vorgang schon viel komplizierter und es kann eine allmähliche Veränderung der Größe der Temperaturkoeffizienten mit der Wellenlänge eintreten. Auch auf andere Faktoren und insbesondere auf den Einfluß der Feuchtigkeit muß bei diesen Untersuchungen Rücksicht genommen werden. Bei den meisten Reaktionen übt die Feuchtigkeit einen bedeutenden Einfluß aus. Bei großen Temperaturintervallen und insbesondere bei tiefen Temperaturen kann der Feuchtigkeitsgehalt sehr schwanken, und demzufolge wird die Reaktionsgeschwindigkeit verschieden stark beeinflußt und der Temperaturkoeffizient erhält eine größere Wertzahl.

Es sind sehr wenig Versuche über den Einfluß der Wellenlänge auf den Temperaturkoeffizienten bisher gemacht worden. Padoa und Mervini haben entsprechende Versuche am lichtempfindlichen Silbercitratpapier angestellt und gefunden, daß für blaue Strahlen der Temperaturkoeffizient gleich 1,19 und für ultraviolette Strahlen gleich 1,07 ist. Dagegen haben sie für gewöhnliche photographische Platten ihn für alle Strahlen, ebenso wie Dalezki, gleich 1,05 gefunden.

Für Chlorknallgas fanden Padoa und Butironi den Wert des Temperaturkoeffizienten im grünen Licht = 1,50 (es muß dabei bemerkt werden, daß Chlor das grüne Licht nicht absorbiert) und im ultravioletten und violetten = 1,17 und 1,21. Für weißes Licht haben sie von 1,15 bis 1,45 schwankende Werte erhalten.

Bei der Oxydation von Pyrogallol, Na_2S u. a. erhielt M. Trautz sehr große Werte für den Temperaturkoeffizienten, die durchschnittlich etwa bei 2,5 liegen; dies erklärt sich dadurch, daß die Geschwindigkeit der Lichtreaktion nur einen geringen Teil der Dunkelreaktion ausmacht, und somit müssen die von ihm erhaltenen Werte der Dunkelreaktion zugeschrieben werden.

Was die Untersuchung von L. Bruner und Dluska anbetrifft, so haben sie für die Bromierung des Toluols im Lichte den Wert 1,8 für den Temperaturkoeffizienten erhalten. Für die Dunkelreaktion

haben sie die Werte von 3,9 bis 5,6, was einen Fehler von etwa 44% ausmacht, erhalten. Bei der Berechnung des Temperaturkoeffizienten wurde die Dunkelreaktion nicht eliminiert, und zugleich sind die Schwankungen derart groß, daß die Berechnung des Temperaturkoeffizienten aussichtslos erscheint. Eins ist nur klar, daß der Temperaturkoeffizient einen viel kleineren Wert als 1,8 besitzen muß.

Die Polymerisation von Styrol ist auch nicht genügend quantitativ untersucht worden und es ist nicht ausgeschlossen, daß sie der 1. Gruppe angehören wird.

Aus dem eben Gesagten geht hervor, daß alle bisher bekannten Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktionen in eine von den drei Gruppen sich einreihen lassen und die wenigen Ausnahmen entweder auf die Versuchsmängel bei der Bestimmung oder auf den komplizierten Reaktionsverlauf zurückgeführt werden können.

Ein weiteres, eingehendes und systematisches Studium in dieser Richtung wäre sehr erwünscht und könnte für diese merkwürdige Regelmäßigkeit eine nähere Aufklärung ergeben.

Zum Schluß sei noch die Frage über die Formel, nach der die photochemischen Temperaturkoeffizienten zu berechnen sind, berührt. Wir besitzen heutzutage keine Theorie, mit deren Hilfe sich diese Formel ableiten ließe, auch sind keine Versuche unternommen zur Aufstellung einer empirischen Formel der Abhängigkeit der T.K. von der Temperatur. Dem Verfasser scheint es vorläufig am zweckmäßigsten, als einfachste Formel der Dunkelreaktionen die logarithmische[1]) zu verwenden:

$$\alpha = \frac{(\log K_2 - \log K_1) \cdot 10}{T_2 - T_1}.$$

Daraus läßt sich der gewöhnliche Temperaturkoeffizient pro 10° sehr leicht berechnen, indem man nach der Dekad.-Log.-Tafel den entsprechenden Wert auffindet. Weiter unten folgen manche Beispiele der Temperaturkoeffizientenbestimmung, deren nähere Beschreibung ein gewisses Interesse bieten kann.

Phototrope Körper.

Padoa und Tabellini[2]) haben den Temperaturkoeffizienten bei der phototropen Umwandlung von O-Tolyl-piperilosazon und Benzaldehydphenylhydrosazon bestimmt. Der erste Körper verändert seine Farbe von Gelb ins Rot und ergab im Temperaturintervalle

[1]) S. darüber J. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**. Heft 5. 1905.

[2]) Padoa und Tabellini, Gazetta chimica italiana **45**. 10. 1915.

von -10^0 bis -90^0 den Temperaturkoeffizienten T.K. gleich 1,06, dagegen im Dunkeln im Temperaturintervalle von $+10^0$ bis -10^0 den Wert T.K. = 2,00. Der zweite Körper verändert seine rote Farbe in die weiße und ergab im Temperaturintervalle $+10^0$ bis -10^0 den T.K. = 1,00, und im Dunkeln im Temperaturintervall $+110^0$ bis 80^0 den Wert 1,70. Die Messungen wurden durch Farbvergleich mit speziell präparierten Färbetalonen ausgeführt. Padoa und Teresa Minganti[1]) haben den T.K. bei Salizyliden-β-naphthylamin bestimmt. Dieser Körper verändert seine Farbe von Gelb nach Rot und ergab den T.K. = 1,40 im Temperaturintervalle von 0^0 bis -10^0 und im Dunkeln T.K. = 2,00.

Im Lichte verlaufen die angeführten Reaktionen nach der ersten und im Dunkeln nach der zweiten Ordnung. Sie stellen ein photochemisches Gleichgewicht von der Form:

$$A_2 \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} 2A$$

dar. Padoa und Foresti[2]) haben auf Grund der vorhandenen Werte für die Temperaturkoeffizienten die Gleichgewichtsverschiebung der phototropen Umwandlungen im Lichte mittels Temperaturveränderungen berechnet und nachdem experimentell nachgeprüft. Es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten.

Padoa und Zazzaroni[3]) haben den T.K. bei pp-Diamidostilben-o-disulfonsäure bestimmt und ihn = 1,07 gefunden. Im Dunkeln ist er = 1,65. Die Reaktion:

$$\begin{matrix} H_2N \\ O_3HS \end{matrix}\!\!>C_6H_3CH = CHC_6H_3\!\!<\!\!\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix}$$

ist im Lichte bimolekular, im Dunkeln die reversibele monomolekular. Scheinbar findet hier eine Polymerisation statt.

Für Saliziliden-β-naphthylamin erhalten sie folgende T.K.: für grün $-1,8$, blau 1,45, violett 1,39.

Chlorknallgas.

M. Padoa und C. Butironi[4]) haben nochmals den Temperaturkoeffizienten von Chlorknallgas und seine Abhängigkeit von der

---

[1]) Padoa und T. Minganti, Gazetta chimica italiana 45. 15. 1915.
[2]) Padoa und B. Foresti, Gazetta chimica italiana 45. 21. 1915.
[3]) Padoa nnd Zazzaroni, Gazetta R. Akad. Linea 24. 828. 1915.
[4]) Padoa und Butironi, Gazetta chim. italiana 47. 6. 1917.

Wellenlänge des einwirkenden Lichtes bestimmt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie seinerzeit bei Bunsen und Roscoe. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach der Volumkontraktion des Gasgemisches gemessen. Die sich bildende Salzsäure wurde durch Wasser absorbiert. Die Anfangsperiode (Induktionsperiode) blieb unberücksichtigt und zur Messung diente nur der lineare Verlauf. Als Lichtquellen wurden Metallfadenlampen und Quecksilberbogenlampen benutzt. Die Monochromasie wurde mit Hilfe von Farbstofflichtfilter erzielt. Die Resultate dieser Untersuchung sind die folgenden:

	$\lambda^{\mu\mu}$	T.K.
Weißes Licht	—	1,45; 1,15; 1,27
Grünes „	550—530	1,50
Blaues „	490—470	1,31
Violettes „	460—440	1,21
Ultraviolettes Licht	400—350	1,17

Die Temperaturintervalle waren 40°, 30°, 20°, 10°.

Den kleinsten T.K. ergeben die ultravioletten Strahlen, und sein Wert steigt mit dem Anwachsen der Wellenlänge. Eine Erklärung dieser merkwürdigen Tatsache ist zurzeit nicht so leicht zu geben, weil wir hier ohne Zweifel mit einem komplizierten Vorgange zu tun haben. Erstens stellt uns dies Gasgemisch ein mit Wasserdampf gesättigtes Gebilde dar, in dem besonders leicht Kondensationskerne entstehen können. Der Reaktionsmechanismus verläuft somit in heterogener Phase und ihr Temperaturkoeffizient muß durch die Diffusionsvorgänge stark beeinflußt werden. Zweitens können hier nicht nur ein, sondern auch zwei oder mehrere selbständige Streifen der „photochemischen Absorption", dies ist teilweise übereinander lagernd, hervortreten, wobei sie auch verschiedene T.K. besitzen können. Vermutlich wird der eigentliche für Cl charakteristische Temperaturkoeffizient des Hauptstreifens 1,40 sein, und die anderen werden aproximative, wenn nicht gleiche Werte haben. Drittens können in derart komplizierten Gebilden verschiedene katalytische Wirkungen von großem Einflusse sein, die ihrerseits nicht ohne Einfluß auf den Wert des T.K. sein müssen. Nachdem man erst den Einfluß aller dieser Faktoren in streng monochromatischem Lichte gründlich erforscht hat, kann man sich ein Urteil über die gewonnenen Resultate verschaffen und eine Erklärung des interessanten Befundes von Padoa und Butironi geben.

Photographische Platten.

Der erste Versuch, den Temperaturkoeffizienten der photographischen Platten zu bestimmen, rührt von Lumière her. Er wurde sehr klein, nämlich gleich 1,03, gefunden. Nachher haben Abney und Dewar ihn im Temperaturintervall von etwa 200° = 1,08 gefunden, Schellen fand ihn = 1,00.

Padoa und Mervini stellten sich die Aufgabe, den Einfluß verschiedener Wellenlängen auf den Temperaturkoeffizienten zu bestimmen. Sie machten ihre Messungen im Temperaturintervall von 15° bis −85° in weißem, violettem, grünem, gelbem und rotem Lichte und fanden den Temperaturkoeffizienten für allen Strahlen = 1,05. Beim photographischen Papier aus Silberzitrat scheint der Vorgang viel verwickelter zu sein. Da fanden sie eine Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten mit der Vergrößerung der Wellenlänge. Für Ultraviolett fanden sie ihn = 1,07 und für blau = 1,19. Die Messungen basierten auf dem Vergleiche der Schwärzungen, aber nicht auf photometrischem Wege. Im Jahre 1916 führte auch G. Dalezky (ein Schüler von Plotnikow) seine Versuche aus. Seine Versuchsanordnung war die folgende. In einer doppelwandigen, innen mattgeschwärzten Messingkamera befand sich eine um eine Achse drehbare Platte, an die die photographische Platte befestigt werden konnte. Gegenüber derselben befand sich eine Öffnung, die mit einem Diaphragmaverschluß und einem Objektivverschluß versehen war. Das Licht fiel auf die Platte durch die Öffnung von einem weißen matten Schirm, der mit Uviollicht seitwärts beleuchtet wurde. Durch Zirkulation einer konstant temperierten Flüssigkeit durch die Doppelwand konnte das Innere des Kastens und somit die Platte auf der gewünschten Temperatur beliebige Zeit gehalten werden. Das monochromatische Licht wurde durch Einschaltung quantitativer Gelatinelichtfilter erzeugt. Durch Verstellung der Platte (Drehung um die Achse von außen) konnte man auf einer Platte acht Aufnahmen machen. Der Vergleich der Schwärzungen zweier Platten geschah auf photometrischem Wege nach der Plotnikowschen[1]) Vertauschmethode mit Hilfe des Krüssschen Polarisationsphotometers.

Das Endresultat der zahlreichen Versuche ist in der Tabelle angeführt:

---

[1]) J. Plotnikow, Photogr. Korrespond. 1919.

		Mittelwerte d. T.K.
I.	Weißes Licht (alle Strahlen der Uviollampe)	1,06
	Weiße, lange Zeit getrocknete Platten	1,06
II.	Mit Pinachrom sensibilisierte Platten:	
	Blaues Licht $\lambda = 436\ \mu\mu$	1,04
	Gelbes „ $\lambda = 579\ \mu\mu$	1,08
	Grünes „ $\lambda = 546\ \mu\mu$	1,08
III.	Platten, die vorher schwach belichtet waren:	
	Blaues Licht $\lambda = 436\ \mu\mu$	1,03
	Grünes „ $\lambda = 546\ \mu\mu$	1,04
	Gelbes „ $\lambda = 579\ \mu\mu$	1,04
	Mittelwert	1,05

Die Resultate der Versuche von Dalezki stimmen im allgemeinen mit denen der anderen Forscher überein.

Eine geringe, aber deutlich wahrnehmbare Verkleinerung des Temperaturkoeffizienten ergaben die vorbelichteten Platten. Worauf das zurückzuführen sei, läßt sich vorläufig nicht bestimmen.

Berlin, 1. Juli 1919.

Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen.

Von

Torsten Swensson.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.)

Mit 9 Figuren im Text.

Einleitung.

Die erste Beobachtung über eine Veränderung der elektromotorischen Kraft bei Belichtung einer in eine Flüssigkeit getauchten Elektrode wurde von Becquerel im Jahre 1839 gemacht. Nach ihm haben mehrere Forscher Untersuchungen auf diesem Gebiete ausgeführt.[1])

Beim Studium dieses Effekts sind jedoch fast ausschließlich Elektroden verwendet worden, die entweder mit einem Stoff überzogen gewesen sind, welcher an und für sich lichtempfindlich ist oder auch bei der Belichtung imstande ist, chemisch mit der Flüssigkeit zu reagieren, oder auch unangreifbare Elektroden in einer Flüssigkeit, von welcher frühere Erfahrungen gezeigt haben, daß sie auf die eine oder andere Weise eine spezielle Einwirkung durch Licht erfährt. Bei den meisten Versuchen ist auch die Elektrode

[1]) Siehe T. Swensson, Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen, Inauguraldissertation, Stockholm 1919. Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, Bd. 7, Nr. 19.

selbst belichtet worden. Es erschien mir daher von Interesse, zu untersuchen, ob die Änderung des Potentials eine allgemeine Erscheinung oder nur auf gewisse Kombinationen beschränkt wäre, die aus dieser oder jener Ursache als im voraus lichtempfindlich angenommen werden könnten. Ich habe daher eine ganze Reihe Salzlösungen untersucht, die wahrscheinlich nicht allein für sich in Licht eine chemische Veränderung erfahren können, und die sich auch nicht durch Fluoreszenz, Photosensibilisation o. dgl. als auf eine besondere Weise durch Licht beeinflußbar erwiesen haben. Ferner war es von Interesse zu sehen, ob die Belichtung der Elektrode zum Zustandekommen des Effektes notwendig sei oder nicht. Ist die Elektrode mit einem Stoff überzogen, der an und für sich lichtempfindlich ist, oder der an einer chemischen Reaktion mit der Flüssigkeit teilnimmt, so ist die Abhängigkeit des Effektes von der Belichtung der Elektrode natürlich, ebenso, falls der Effekt auf einer Elektronenaussendung bei Belichtung der Elektrode, analog dem Hallwachsschen Effekt, beruht. In meinen Versuchen habe ich teils belichtete und teils unbelichtete Platinelektroden angewandt und dabei in den meisten Fällen bei Belichtung mit ultraviolettem Licht einen Effekt erhalten, der sich als unabhängig von der Bestrahlung der Elektrode erwiesen hat. In Anbetracht dieser Versuchsergebnisse kann man die Vermutung aufstellen, daß alle Lösungen bei Belichtung mit Licht von einer gewissen Wellenlänge ihr Potential gegenüber einer Elektrode ändern, und daß die Erscheinung demnach einen allgemeinen Charakter hat und die Belichtung der Elektrode hierbei nicht notwendig ist. Ferner sind im Anschluß an die experimentellen Ergebnisse theoretische Betrachtungen über die Entstehung des Effektes angestellt und hieraus Formeln für die Änderung der elektromotorischen Kraft deduziert worden, die, wie es sich in den berechneten Fällen gezeigt hat, die beobachteten Verhältnisse wiedergeben. Außer reinen Salzlösungen sind auch Mischungen von Kaliumbichromat und Schwefelsäure sowie von Ferro- und Ferricyankalium belichtet worden, in welch letzterem Falle auch eine chemische Umsetzung zustande kommt.

Experimenteller Teil.

Versuchsanordnung.

Das Lichtelement, das in den meisten Fällen angewandt wurde, hatte das in der Fig. 1 wiedergegebene Ansehen.

Es bestand aus einem quarzenen Probierrohr *A*, das mittels eines von fünf Löchern durchbohrten Gummipfropfens verschlossen war. In diese Löcher waren eingesetzt eine Platinelektrode *a*, die durch einen Quecksilberkontakt mit dem Stromkreis in Verbindung stand, ein Thermometer *b*, sowie ein Kapillarrohr *c*, das als Zuleitung für Stickstoffgas diente, womit das Umrühren der Flüssigkeit geschah. Ferner war eingesetzt ein mit Hahn versehenes Rohr *d*, gefüllt mit Flüssigkeit, wodurch die Lösung des Belichtungsgefäßes mit der Flüssigkeit um die unbelichtete Elektrode herum in Verbindung stand. Als unbelichtete Elektrode diente eine Platinelek-

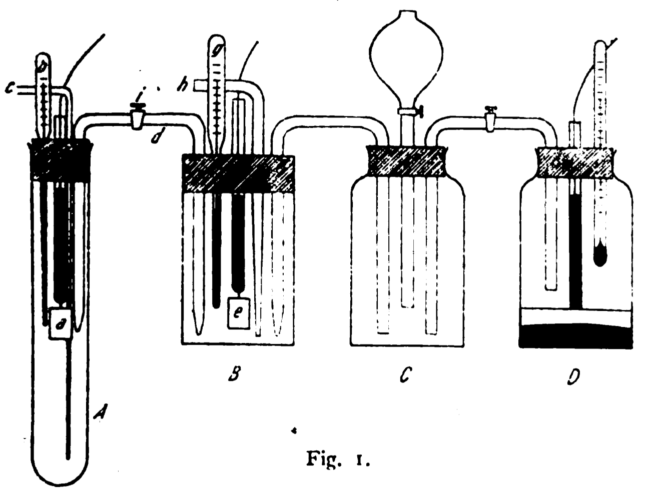


Fig. 1.

trode *e*, von derselben Größe und Dicke wie *a*. Dieselbe war in ein Glasgefäß *B* eingesetzt, das schwarz gefirnißt war, um das Eindringen von Licht zu verhindern. Das Rohr *d* und die ganze Normalelektrode waren gleichfalls schwarz gefirnißt. Auch in das Gefäß *B* waren ein Thermometer *g* und ein Zuflußrohr für das Stickstoffgas *h* eingesetzt. Das Stickstoffgas wurde einem Stahlzylinder entnommen und mit alkalischer Pyrogallollösung, Natronlauge und Wasser gewaschen. Bei den Belichtungsversuchen war der Hahn *i* geschlossen, um zu verhindern, daß die belichtete Flüssigkeit in die unbelichtete hineindiffundierte. Da der Hahn geätzt und von Fett befreit war, wurde hinreichende Leitung erhalten. Um konstante Temperatur zu erhalten, war das Quarzprobierrohr an seinem oberen Teil von einem mit feinen Öffnungen versehenen Rohr umgeben, das ringförmig um das Probierrohr herumgebogen war. Durch die genannten Öffnungen floß Wasser längs der Wand des Probier-

rohres, und die Wassermenge wurde so abgepaßt, daß die Temperatur nahezu konstant mit einer höchsten Variation von $\pm 1^0$ gehalten wurde. Das Gefäß *B* war gleichfalls von einem doppelwandigen zylindrischen Metallgefäß umgeben, in welchem Wasser zirkulierte, so daß die Temperatur auch dort konstant und gleich der Temperatur im Quarzprobierrohr gehalten wurde. Das Gefäß *B* stand dann seinerseits mit einer Kalomelelektrode *D* von der aus der Figur ersichtlichen Konstruktion in Verbindung. Die Flasche *C* war gleichwie der Elektrodenraum selbst mit 1-n. KCl-Lösung gefüllt und hinderte die angewandte Flüssigkeit daran, in die Normalelektrode hineinzudiffundieren. Von dem Trichter her wurde nach jedem Versuch Chlorkaliumlösung hinuntergelassen, um die durch die Diffusion hineingekommene Flüssigkeit zu verdrängen. Die Kalomelelektrode war nach Ostwald angefertigt und besaß eine Spannung von $0,560 + 0,0006\ (t^0 - 18^0)$ Volt. Das Flüssigkeitspotential wurde nicht in Betracht gezogen, da es vor und nach der Belichtung das gleiche war und es nur galt, die Differenz der EK. im Lichte und im Dunkeln zu messen.

Bei den Potentialmessungen wurde die Kompensationsmethode verwendet.

Bei Messungen, die vorgenommen wurden, um den wahrscheinlichen Fehler bei jeder Einzelmessung zu finden, wurde der Fehler $\pm$ 0,0001 Volt erhalten. Die Platinelektroden waren bei den Versuchen teils blank, teils platiniert. Sie wurden zuerst mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und mit Wasser gespült und geglüht. Danach wurden sie in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht und darin eine längere Zeit unter eventuellem Wechsel der Flüssigkeit und Hindurchleitung von Stickstoffgas stehen gelassen, bis die EK. ungefähr Null zwischen ihnen war.

Die Belichtung geschah mit einer Quarzquecksilberlampe, gewöhnlich im 10 cm Abstand von dem Quarzrohr.

Die Versuche sind nur mit unzerlegtem Licht ausgeführt worden, da eine Quarzapparatur zur spektralen Zerlegung des Lichtes nicht zur Verfügung stand.

Die Messungen gingen in der Weise vor sich, daß die Dunkel-EK. zuerst zwischen den beiden Platinelektroden gemessen wurde, nachdem das Stickstoffgas eine längere Zeit hindurch angelassen gewesen war. Nachdem die EK. konstant geworden und dem Wert Null so nahe wie möglich gekommen war, wurde die Normalelektrode eingeschaltet, und die beiden EK. wurden gegenüber dieser

gemessen. Die Flüssigkeit, deren Lichtempfindlichkeit gemessen werden sollte, wurde auf einer Temperatur von 19° gehalten. Die Temperatur der Normalelektrode wurde gleichfalls gemessen, und sodann wurden die erhaltenen EK. gegenüber der Normalelektrode bei 18° reduziert. Bei der Kompensierung des Akkumulators durch das Normalelement wurde natürlich auch die Temperatur dieses letzteren beobachtet. Die Lampe wurde zunächst abgeblendet, nachdem aber der Strom, von dem die Lampe gespeist wurde, konstant geworden, ließ ich das Licht auf das Element einwirken. Anfänglich wurden gewöhnlich Ablesungen alle zwei Minuten, danach alle fünf Minuten gemacht. Bei langer Belichtung wurde mit längeren Zwischenzeiten abgelesen. Die Temperatur an den beiden Platinelektroden sowie an der Normalelektrode wurde jedesmal abgelesen. Ungefähr jede halbe Stunde wurde der Akkumulator kompensiert, und dessen EK. erwies sich gewöhnlich als konstant innerhalb der Fehlergrenzen der Ablesung. Anderenfalls wurde ihr Wert für die fragliche Zeit interpoliert. In den folgenden Tabellen sind nicht alle diese beobachteten Werte angegeben, sondern nur der berechnete Wert für EK. bei 19° gegenüber der Normalelektrode bei 18° Temperatur. Desgleichen ist nicht das Potential der unbelichteten Elektrode angeführt, da es nur als Kontrolle dafür diente, daß die Dunkel-EK. während des Versuchs sich nicht geändert hatte.

In den Fällen, wo ein anderes Verfahren zur Anwendung gekommen ist, wird dieses im Zusammenhange mit den Versuchen beschrieben.

Versuchsergebnisse.

Die Lösungen wurden so hergestellt, daß $^1/_{10}$ Mol des Stoffes in einem Liter zuvor in Stickstoffstrom wohlausgekochten destillierten Wassers gelöst wurden. Von dieser Lösung wurden 13 ccm in das Quarzprobierrohr gebracht, wobei die belichtete Oberfläche also gleichgroß in allen Versuchen wurde.

Belichtungen wurden mit Kobaltchlorid, Kobaltsulfat, Kobaltammoniumsulfat, Nickelsulfat, Nickelammoniumsulfat, Eisenammoniumsulfat, Chromsulfat, Mangan- und Manganammoniumsulfat, Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Kupfersulfat, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Schwefelsäure und Salzsäure ausgeführt.

I. Elektrode belichtet.

Zuerst war die Elektrode belichtet, und der Abstand von der Lichtquelle zu dem Element betrug 10 cm. Ich kann hier die



Resultate nicht eingehend beschreiben, sondern verweise an die vorher erwähnte Abhandlung. Bei Belichtung von Eisenammoniumsulfat wurde kein Effekt erhalten. Wenn Mangano- und Manganammoniumsulfat belichtet wurden, entstand in der Flüssigkeit eine Ausfällung von braunem Hydrat, weshalb hierbei die chemischen Zersetzungsprodukte eine große Rolle zu spielen scheinen. Bei Chromsulfatlösung findet auch wahrscheinlich chemische Zersetzung statt.

Bei Belichtung von allen übrigen Lösungen sinkt das Potential rasch um ein Minimum zu erreichen, und steigt dann gewöhnlich langsam. Nach dem Abbruch der Belichtung steigt die EK. wieder

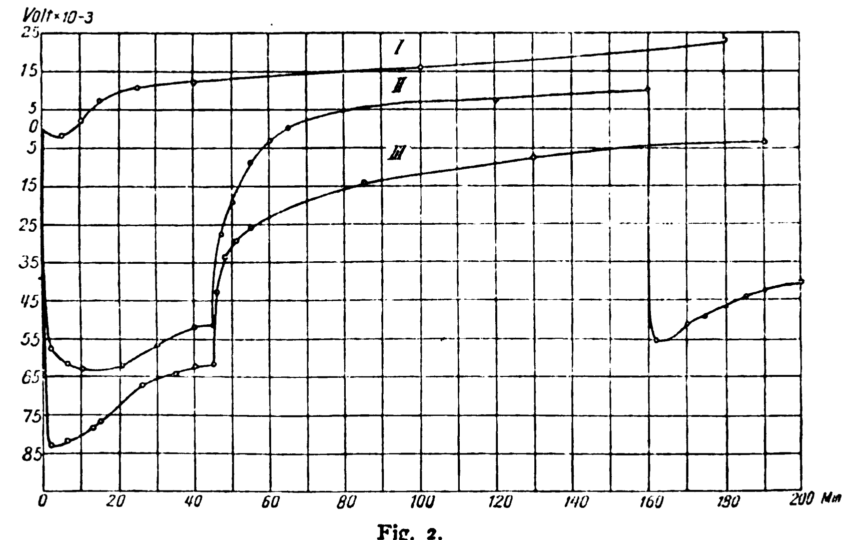


Fig. 2.
I Kobaltchlorid, II Kobaltsulfat, III Kobaltammoniumsulfat.

rasch. Mit Kobaltsulfat sank z. B. die EK. bei Belichtung in 10 Minuten von 0,1434 Volt auf 0,0806 Volt, also um 0,0628 Volt. Als die Belichtung fortgesetzt wurde, stieg die EK. in 35 Minuten auf 0,0924 Volt. Beim Abbruch der Belichtung stieg die EK. in 2 Minuten auf 0,1157 Volt, um dann sogar über 0,1434 Volt zu steigen. Bei erneuter Belichtung wiederholt sich dasselbe, obwohl die ganze Kurve nun etwas nach der positiven Seite hin verschoben erscheint.

Fig. 2 zeigt das Resultat graphisch bei Belichtung von Kobaltchlorid, Kobaltsulfat und Kobaltammoniumsulfat. Die Belichtung wurde beim Versuch mit Kobaltsulfat und Kobaltammoniumsulfat nach 45 Minuten abgebrochen.

Mit Kupfersulfatlösung wurde die größte Erniedrigung der EK. erhalten. Die EK. sinkt rasch in 12 Minuten um mehr als 0,2 Volt

und scheint während der Belichtung nicht steigen zu wollen. Nach dem Abbruch der Belichtung nimmt die EK. wieder zu.

II. Elektrode unbelichtet.

Die Resultate, die bei Belichtung in 20 cm Abstand, wenn die Elektrode unbelichtet war und Umrühren mittels Stickstoffgas stattfand, erhalten wurden, sind zur Prüfung der im theoretischen Teil (S. 163 und 164) deduzierten Formel

$$E = \frac{\varrho k L B}{k L + k_1}\left[1 - e^{-(kL + k_1)t}\right] - \frac{\varrho_1 k_2 L_1 B_1}{k_2 L_1 + k_3}\left[1 - e^{-(k_2 L_1 + k_3)t}\right]$$

benutzt worden. Bezeichnet man hier $\frac{\varrho k L B}{k L + k_1}$ als $E_{1\,max.}$ und $\frac{\varrho_1 k_2 L_1 B_1}{k_2 L_1 + k_3}$ als $E_{2\,max.}$ sowie $k L + k_1$ als k_a und $k_2 L_1 + k_3$ als k_b, so erhält man

$$E = E_{1\,max.}\,(1 - e^{-k_a t}) - E_{2\,max.}\,(1 - e^{-k_b t}).$$

In den Tabellen bedeuten $E_{1\,beob.}$ und $E_{2\,beob.}$ die erhaltenen EK. in zwei Versuchen reduziert gegenüber der Normalelektrode bei 18^0. $E_{1\,beob.} - a$ und $E_{2\,beob.} - b$ bezeichnen die Werte der gemessenen EK. zu verschiedenen Zeiten, wenn die Anfangs-EK. a und b abgezogen sind, d. h. die Kurven gehen dann von der Origo aus. $E_{beob.}$ ist das Mittel dieser beobachteten Werte.

Um zu prüfen, ob die Formel gilt, werden für vier Zeiten, welche sich wie 1 : 2 : 3 : 4 verhalten, die entsprechenden elektromotorischen Kräfte $E_{beob.}$ eingesetzt, und das System wird in bezug auf $E_{1\,max.}$, $E_{2\,max.}$, e^{-k_a} und e^{-k_b} gelöst. Dann werden die Konstanten mittels der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt.

1. Nickelsulfat.

Zwei Versuchsreihen wurden mit Lösungen verschiedener Konzentration A und B ausgeführt. A enthielt 0,1 Mol pro Liter und B 0,5 Mol pro Liter. Die erhaltenen Werte sind dann auch benutzt worden, um den Einfluß der Konzentration zu diskutieren (S. 156). Bei diesen Lösungen zeigte es sich, daß die Formel:

$$E = E_{1\,max.}\,(1 - e^{-k_a t})$$

gute Gültigkeit besaß.

Für Lösung A wurde die folgende Formel erhalten:

$$E = -0{,}0621\,(1 - e^{-0{,}11336\,t})$$

und für B:

$$E = -0{,}0876\,(1 - e^{-0{,}04591\,t}).$$

Die Resultate sind aus nachstehenden Tabellen ersichtlich.

Tabelle 1.

Nickelsulfatlösung *A*. Abstand 20 cm. Elektrode unbelichtet.

t	E_1 beob.	E_2 beob.	Kurve I E_1 beob. $- a$	Kurve II E_2 beob. $- b$	E beob.	Kurve III E ber.	
0	0,2830	0,2832	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	belichtet
2	0,2714	0,2713	−0,0116	−0,0119	−0,0117	−0,0126	”
4	0,2608	0,2619	−0,0222	−0,0213	−0,0217	−0,0226	”
6	0,2527	0,2536	−0,0303	−0,0296	−0,0299	−0,0306	”
8	0,2450	0,2463	−0,0380	−0,0369	−0,0374	−0,0370	”
10	0,2396	0,2412	−0,0434	−0,0420	−0,0427	−0,0421	”
15	0,2296	0,2338	−0,0534	−0,0494	−0,0514	−0,0508	”
20	0,2261	0,2301	−0,0569	−0,0531	−0,0550	−0,0557	”
25	0,2237	0,2273	−0,0593	−0,0559	−0,0576	−0,0585	”
30	0,2219	0,2244	−0,0611	−0,0588	−0,0599	−0,0600	”
35	0,2208	0,2234	−0,0622	−0,0598	−0,0610	−0,0610	”
50	0,2210	0,2222	−0,0624	−0,0610	−0,0617	−0,0621	”
55	0,2210	0,2221	−0,0624	−0,0611	−0,0617	−0,0621	”
60	0,2210	0,2220	−0,0624	−0,0612	−0,0618	−0,0621	”
70	0,2210	0,2220	−0,0624	−0,0612	−0,0618	−0,0621	”

Die Tabelle für die Abnahme der EK. findet sich an anderer Stelle (S. 158). In diesem Falle stellt sich der mittlere Fehler auf $\pm 0{,}0006$ Volt. Der mittlere Fehler für das Mittel aus den beobachteten Werten ist $\pm 0{,}0011$ Volt. Es liegt demnach die berechnete Kurve innerhalb der Fehlergrenzen für die beobachteten Werte.

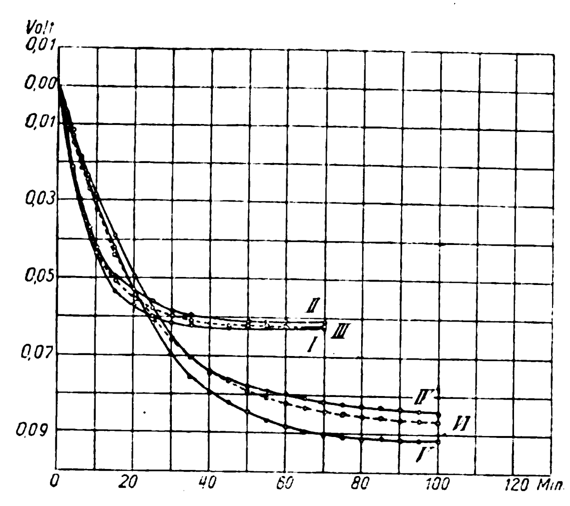


Fig. 3.

I, II beobachtete Werte, III berechnete Werte } 0,1 Mol $NiSO_4$ pro Liter.

IV, V beobachtete Werte, VI berechnete Werte } 0,5 Mol $NiSO_4$ pro Liter.

Tabelle 2.

Nickelsulfatlösung *B*. Abstand 20 cm. Elektrode unbelichtet.

t	E_1 beob.	E_2 beob.	Kurve IV E_1 beob. − a	Kurve V E_2 beob. − b	E beob.	Kurve VI E ber.	
0	0,3385	0,3380	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	belichtet
2	0,3319	0,3312	−0,0066	−0.0068	−0,0067	−0,0077	„
4	0,3260	0,3266	−0,0125	−0,0114	−0,0119	−0,0147	„
6	0,3202	0,3185	−0,0183	−0,0195	−0,0189	−0,0211	„
8	0,3150	0,3138	−0,0235	−0,0242	−0,0238	−0,0269	„
10	0,3103	0,3081	−0.0282	−0,0299	−0,0290	−0,0322	„
15	0,2994	0,2959	−0,0391	−0,0421	−0,0406	−0,0436	„
20	0,2891	0,2853	−0,0494	−0,0527	−0,0510	−0,0526	„
25	0,2807	0,2765	−0,0578	−0,0615	−0,0596	−0,0598	„
30	0,2727	0,2685	−0,0658	−0,0695	−0,0676	−0,0655	„
35	0,2684	0,2625	−0,0701	−0,0755	−0,0728	−0,0700	„
40	0,2642	0,2587	−0,0743	−0,0793	−0,0768	−0,0736	„
45	0,2628	0,2558	−0,0757	−0,0822	−0,0789	−0,0765	„
50	0,2609	0,2534	−0,0776	−0,0846	−0,0811	−0,0788	„
55	0,2596	0,2519	−0,0789	−0,0861	−0,0825	−0,0806	„
60	0,2587	0,2496	−0,0798	−0,0884	−0,0841	−0,0820	„
65	0,2576	0,2488	−0,0809	−0,0892	−0,0850	−0,0832	„
70	0,2570	0,2480	−0,0815	−0,0900	−0,0857	−0,0841	„
75	0,2565	0,2475	−0,0820	−0,0905	−0,0862	−0,0848	„
80	0,2557	0,2470	−0,0828	−0,0910	−0,0869	−0,0854	„
85	0,2553	0,2470	−0,0832	−0,0910	−0,0871	−0,0858	„
90	0,2551	0,2470	−0,0834	−0,0910	−0,0872	−0,0862	„
95	0,2547	0,2469	−0,0838	−0,0911	−0,0874	0,0865	„
100	0,2543	0,2469	−0,0842	−0,0911	−0,0876	−0,0867	„
125	—	0,2469	—	−0,0911	—	—	„
135	0,2524	—	−0,0861	—	—	—	„
127	—	0,2449	—	−0,0931	—	—	unbelichtet
130	—	0,2486	—	−0,0894	—	—	„
135	—	0,2534	—	−0,0846	—	—	„
137	0,2486	—	−0,0899	—	—	—	„
140	0,2527	0,2576	−0,0858	−0,0804	−0,0831	—	„
145	0,2582	0,2597	−0,0803	−0,0783	−0,0793	—	„
150	0,2608	0,2621	−0,0777	−0,0759	−0,0768	—	„
155	0,2633	0,2627	−0,0752	−0,0753	−0,0752	—	„
165	0,2637	—	−0,0748	—	—	—	„
170	—	0,2641	—	−0,0739	—	—	„
180	0,2659	—	−0,0726	—	—	—	„
185	—	0,2648	—	−0,0732	—	—	„
1245	0,2687	—	−0,0698	—	—	—	„
1340	—	0,2634	—	−0,0746	—	—	„

Der mittlere Fehler für den berechneten Wert ist ±0,0021 und der mittlere Fehler für das Mittel jedes beobachteten ist ±0,0030. Die theoretische Formel gilt demnach.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, stimmen die theoretischen Kurven gut, insbesondere für die Lösung *A*, weshalb die Anwendbarkeit der Formel hier offenbar ist.

2. Kobaltsulfat.

Mit Hilfe der erhaltenen Versuchsresultate wurde die Formel berechnet:

$$E = 0{,}0874\,(1 - e^{-0{,}02651\,t}) - 0{,}1017\,(1 - e^{-0{,}06814\,t}).$$

Die graphische Darstellung gibt Fig. 4.[1])

3. Schwefelsäure.

Bei Einsetzen der erhaltenen EK. nach 10, 20, 30 und 40 Minuten, sowie nach Berechnung mittels der Methode der kleinsten

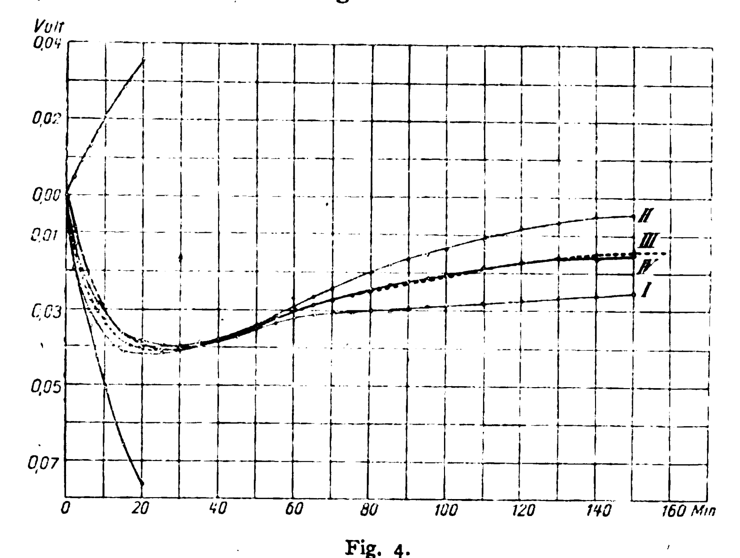


Fig. 4.
Kobaltsulfat. I, II experimentelle Kurven. III Kurve für den Mittelwert. IV Berechnete Kurve.

Quadrate behufs Gewinnung der Korrektionsausdrücke für die so berechneten Konstanten wurde die Formel erhalten:

$$E = 0{,}1023\,(1 - e^{-0{,}03319\,t}) - 0{,}0869\,(1 - e^{-0{,}13538\,t}).$$

Der mittlere Fehler für die Abweichung des Mittelwertes von der theoretischen Kurve ist $\pm 0{,}0017$. Der mittlere Fehler für das Mittel der beobachteten Werte ist $\pm 0{,}0039$. Die Formel gilt also auch hier. Fig. 5 zeigt die graphische Darstellung.[2]) Der Übersichtlichkeit wegen sind nur die Mittelwerte der beobachteten Werte und die theoretische Kurve eingezeichnet.

[1]) Tabelle l. c. S. 54.
[2]) Tabelle l. c. S. 58.

III. Die Rolle des Stickstoffgases bei den Belichtungsversuchen.

Um zu untersuchen, ob das Stickstoffgas bei den Belichtungen auf eine andere Weise als dadurch einwirkte, daß ein Umrühren zustande kam und infolgedessen die an der Belichtungsfläche der Röhre umgewandelte Lösung die Elektrode rascher traf, als wenn nur Diffusion den Transport vermittelte, wurde ein Belichtungsversuch mit Kupfersulfat und belichteter Elektrode in 10 cm Abstand zwischen Lichtquelle und Element, aber ohne Einleiten von Stickstoffgas angestellt. Das Umrühren müßte dem Vorhergehenden

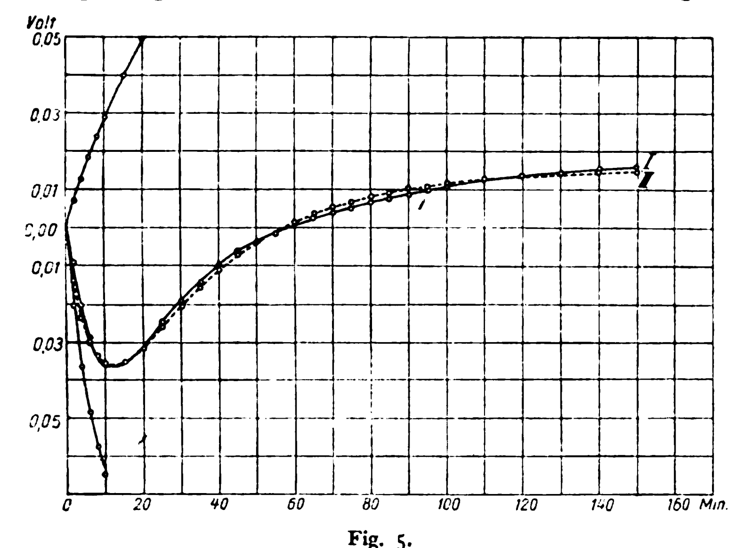


Fig. 5.
Schwefelsäure. I Mittelwert experimenteller Kurven. II Theoretische Kurve.

gemäß teils einen rascheren Potentialrückgang und teils eine größere Änderung der EK. bewirken.

Es ging aus den Versuchen hervor, daß der Potentialrückgang ohne Umrühren langsamer erfolgt, und daß die Kurve sich einem Grenzwert nähert, der nicht so niedrig ist wie beim Umrühren. Dies steht ja in Einklang mit der Rolle, die das Umrühren haben muß, wenn eine stark absorbierende Flüssigkeit angewandt wird, weshalb das Stickstoffgas nicht als solches auf den Effekt einzuwirken scheint.

IV. Versuche über die eventuelle Einwirkung des Ozons.

Da ein Teil des Luftsauerstoffs durch die Einwirkung der ultravioletten Strahlen in Ozon umgewandelt wird, so wäre es ja möglich, daß dieses eine Änderung der EK. verursachen könnte, wenn es in der Elektrodenflüssigkeit gelöst würde. Bei einem Versuch

mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zeigte es sich, daß nicht das Ozon, das eventuell von außen her eindringen und in der Flüssigkeit gelöst werden könnte, den Effekt verursachte. Bei den Versuchen mit den hier fraglichen Salzlösungen wird ja außerdem die Flüssigkeit die ganze Zeit über von Stickstoffgas durchströmt, weshalb eine Diffusion von außenliegenden Luftschichten her nicht zu befürchten ist. Wenn jedoch etwas Luft in der Flüssigkeit gelöst war, so könnte man sich ja denken, daß diese Luft durch die Einwirkung der Strahlen in Ozon umgewandelt werden und so eine Änderung der EK. verursachen könnte. Um dies möglichst zu vermeiden, wurde die Lösung eine längerere Zeit hindurch im Stickstoffgasstrom gekocht, um die Luft auf diese Weise zu entfernen. Ein direkter Beweis dafür, daß das Ozon nicht den Effekt verursachen konnte, wurde auch dadurch erhalten, daß von einem Ozonapparat her Ozon in eine Nickelsulfatlösung eingeleitet wurde. Dabei nahm die EK. im Laufe von 15 Minuten um 0,0661 Volt zu. Ließ man nun das Licht auf das Element einwirken, während der Ozongasstrom angelassen war, so sank die EK. wie gewöhnlich, in 10 Minuten um 0,0356 Volt. Danach wurde die Belichtung abgebrochen, wobei die EK. wieder in 15 Minuten um 0,0841 Volt zunahm, um nach dem Abbruch der Ozoneinleitung um weitere 0,0236 Volt zu steigen. Das so erhaltene Potential blieb eine längere Zeit hindurch konstant. Das Ozon kann ja diesen Versuchen nach nicht Ursache des Effekts sein.

V. Untersuchung über die Einwirkung von eventuell gebildetem Wasserstoffsuperoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff.

Durch Versuche mit Belichtung von Wasser, Salzlösungen und Wasserstoffsuperoxyd wurden folgende Resultate erhalten:[1] Falls Wasserstoffsuperoxyd bei Belichtung erhalten wird, so wird es in chemisch nicht nachweisbarer Menge gebildet, denn teils wird das Wasserstoffsuperoxyd derart zersetzt, daß es nach genügend langer Belichtung chemisch nicht nachweisbar ist, und teils kann keine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nach Belichtung von Wasser oder einer Salzlösung festgestellt werden. Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd im Dunkeln wird nicht durch vorhergehende Bestrahlung der Salzlösung vermehrt, sondern die schnelle Zersetzung ist gleichzeitig mit dem Aufhören der Belichtung beendigt.

[1] Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, Bd. 7, Nr. 25.

In Anbetracht dieser Resultate und der Veränderungen des Potentials, die bei Belichtung stattfinden, wurde die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die EK. eines Nickelsulfat- und eines Kaliumsulfatelements untersucht. Eine Wasserstoffsuperoxydlösung, die 0,06 ccm H_2O_2-Lösung per Liter enthält, wurde hergestellt. Diese Lösung enthielt, weil 1 ccm der H_2O_2-Lösung 109,3 ccm 0,016-n. $KMnO_4$-Lösung entspricht, 1,78 mg H_2O_2 per Liter. Diese Lösung gab die Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds. 1 ccm der Lösung wurde zu 12 ccm der Nickelsulfatlösung gesetzt, wobei die H_2O_2-Konzentration 0,14 mg per Liter wurde. Dabei wurde die EK. um 0,0022 Volt erhöht. Weiter wurden 0,2 ccm einer Lösung, die 1 ccm H_2O_2-Lösung per 10 ccm Wasser enthielt, zugesetzt. Dadurch wurde die Konzentration ca. 41 mg per Liter. Die EK. stieg jetzt mit noch 0,0490 Volt. Dann wurde weiter 0,2 ccm unverdünnte H_2O_2-Lösung zugesetzt, wobei sich die Konzentration bis auf ca. 485 mg H_2O_2 per Liter vermehrte. Die EK. stieg dann mit weiter 0,0017 Volt.

Mit Jodkalium und Stärke wurde natürlich sofort eine dunkelblaue Färbung erhalten. Wenn 1 ccm Wasser zur Nickelsulfatlösung zugesetzt wurde, konnte keine Änderung der EK. beobachtet werden. Hieraus ist ersichtlich: Auch wenn Wasserstoffsuperoxyd in einer so kleinen Menge, daß es nicht analytisch nachweisbar ist, gebildet wird, so kann es doch nicht die Ursache der Potentialveränderung bei Belichtung sein. Denn, da die Nickelsulfatlösung nach Belichtung während 20 Minuten ihr Potential gegen Platina mit 0,085 Volt erniedrigt, wobei keine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd analytisch nachweisbar ist, so vermehrt sich das Potential mit 0,0022 Volt für eine chemisch nachweisbare Menge von H_2O_2 und mit 0,0529 Volt bei einer H_2O_2-Konzentration von ca. 485 mg per Liter, d. h. bei einer Konzentration, die mehr als 20000 Mal so groß ist wie die nach Schönbein analytisch nachweisbare Menge.

Wenn Wasserstoffgas in eine Nickelsulfatlösung eingeleitet wurde, sank die EK. in 5 Minuten um 0,0090 Volt und in 30 Minuten um 0,0348 Volt. Die Werte, die bei Belichtung im Abstande 10 cm erhalten wurden, waren ca. 0,065 und 0,085 Volt. Diese letzte Potentialänderungen waren also größer als diejenige, die erhalten wurden, wenn Wasserstoffgas ununterbrochen durch das Element über die Elektrode strömte. Da der Wasserstoffstrom abgebrochen

wurde, stieg die EK. in 30 Minuten um 0,0007 Volt. Die entsprechende Zunahme nach dem Abbruch der Belichtung war 0,0616 Volt, also eine bedeutend raschere Änderung des Potentials. Danach wurde Sauerstoffgas eingeleitet, wobei die EK. in 15 Minuten um 0,0400 Volt stieg. Als der Sauerstoffstrom abgebrochen wurde, sank die EK. wieder in 20 Minuten um 0,0055 Volt. Eine Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff kann demnach nicht die Ursache der Potentialänderung bei Belichtung sein.

VI. Über die Einwirkung der Temperatur auf die EK.

Bei den Versuchen variierte die Temperatur mit $\pm 1^0$ C. Infolge Umrührens und der Abblendung der Elektrode, konnten keine größeren Temperaturvariationen in der Flüssigkeit um die Elektrode herum entstehen. Die Temperatur der unbelichteten Elektrode variierte ebenfalls mit $\pm 1^0$ C., hier entstand aber niemals eine größere einseitige Änderung der EK., sondern sie verblieb konstant innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen. Versuche sind aber angestellt, um die Änderung der EK. mit der Temperatur zu messen. Für Nickelsulfat wurde die EK. als eine lineare Funktion der Temperatur erhalten mit einem Koeffizienten von 0,00254 $\pm$ 0,00007 Volt/$_{1^0}$C., wobei die EK. mit der Temperatur stieg. Wenn die Temperatur beispielsweise von $10,8^0$ auf $47,9^0$ stieg, wurde die EK. um 0,0920 Volt vermehrt. Der Lichteffekt dieser Lösung war eine Senkung der EK. um 0,0848 Volt bei einer Temperatur von $19^0 \pm 1^0$ unter den gegebenen Versuchsbedingungen. Auch bei Kupfersulfatlösung stieg die EK. mit steigender Temperatur.

Folglich wirkt der Lichteffekt teils in entgegengesetzter Richtung wie der Effekt der Erwärmung bei diesen Salzen, und teils ist der Lichteffekt quantitativ der Temperaturwirkung innerhalb eines Intervalls von $\pm 1^0$ C. bedeutend überlegen.

VII. Die Bedeutung der Belichtung der Elektrode.

Die nachstehende Tabelle zeigt das Resultat eines Versuches mit Nickelsulfatlösung, der angestellt wurde, um die Bedeutung der Bestrahlung der Elektrode klarzustellen.

Fig. 6 gibt eine graphische Darstellung des Versuchsresultates.

Ist die Elektrode unbelichtet und findet kein Umrühren statt, so sinkt die EK. in 2 Minuten nur um 0,0002 Volt. Danach findet ein weiterer Rückgang statt, der jedoch bedeutend langsamer als in gewöhnlichen Fällen vor sich geht und vermutlich auf Diffusion

Tabelle 3.

t	*E*	*E – a*	
0	0,2799	– 0,0000	Elektrode unbelichtet. Flüssigkeit belichtet. Kein Umrühren.
2	0,2797	– 0,0002	
5	0,2702	– 0,0097	
10	0,2611	– 0,0188	
5	0,2444	– 0,0355	Elektrode unbelichtet. Flüssigkeit unbelichtet. Umrühren.
10	0,2420	– 0,0379	
15	0,2411	– 0,0388	
25	0,2448	– 0,0351	
35	0,2481	– 0,0318	
50	0,2500	– 0,0299	
65	0,2525	– 0,0274	
5	0,2268	– 0,0531	Elektrode unbelichtet. Flüssigkeit belichtet. Umrühren.
10	0,2167	– 0,0632	
30	0,2237	– 0,0762	
5	0,1966	– 0,0833	Elektrode belichtet. Flüssigkeit belichtet. Umrühren.
10	0,2001	– 0,0798	
20	0,2048	– 0,0751	
30	0,2095	– 0,0704	
5	0,2313	– 0,0486	Elektrode unbelichtet. Flüssigkeit unbelichtet. Umrühren.
10	0,2502	– 0,0298	
15	6,2632	– 0,0167	

zuvor belichteter Moleküle zur Elektrode hin, die sich in Dunkel befindet, beruht. Wird nun die Belichtung vollständig abgebrochen und das Stickstoffgas angelassen, so sinkt in den ersten Augen-

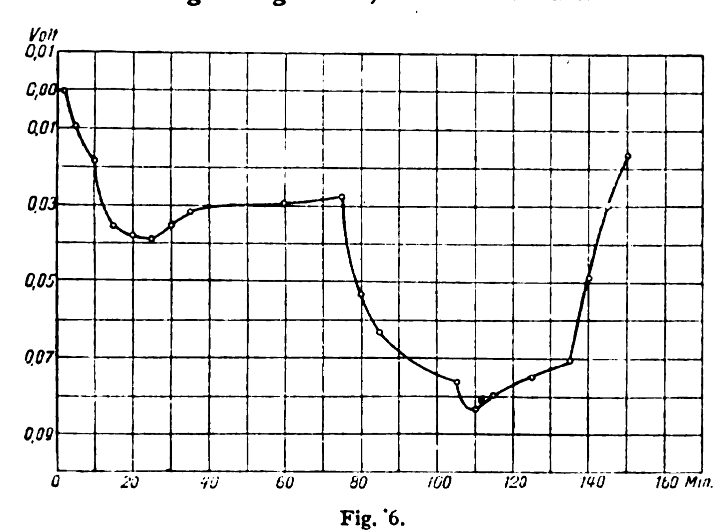


Fig. 6.

blicken die EK. rascher, erreicht aber ein Minimum und beginnt dann zu steigen. Dies beruht offenbar darauf, daß durch das Umrühren die Konzentration zuvor belichteter Moleküle an der Elek-

trode zuerst größer wird als die Konzentration, die nur auf der Diffusion der Moleküle beruhte. Danach nehmen diese Moleküle, wie gewöhnlich, allmählich die ursprüngliche Form wieder an (siehe theoretischen Teil), weshalb die EK. natürlich steigt. Wird nun die Lösung wieder belichtet, während die Elektrode in Dunkel ist, aber unter Anlassen des Stickstoffgases, so sinkt die EK. rasch, und vergleicht man diesen Teil der Kurve mit dem ersten Teil, der dem Resultat ohne Umrühren entspricht, so ist der große Unterschied in der Änderung der EK. ersichtlich. Dies um so mehr, als zu Anfang der späteren Belichtung die EK. bereits durch vorhergehende Bestrahlung beträchtlich herabgesetzt war. Die Elektrode wurde nun heruntergeschoben, so daß die Strahlen sie direkt trafen. Es trat ein weiterer Rückgang der EK. ein, was darauf beruhen kann, daß die belichteten Moleküle hier mehr direkt auf die Elektrode einwirken konnten, während, wenn diese sich in Dunkel befand, eine gewisse Zeit verstrich, bevor sie die Elektrode trafen. Jedenfalls ist der Rückgang ziemlich gering, und da bei Belichtung von Kaliumbichromat in Schwefelsäure eine EK. erhalten wurde, die von der Bestrahlung der Elektrode unabhängig war, so kann man hieraus den Schluß ziehen, daß die Belichtung der Elektrode für das Zustandekommen des Effektes unnötig ist. Das Potential nimmt später zu, was indessen gleichfalls nicht der Belichtung der Elektrode zugeschrieben werden kann, da eine solche Zunahme oft auch mit unbelichteter Elektrode erhalten worden ist. Schließlich wurde die Belichtung abgebrochen, während das Stickstoffgas andauernd angelassen war, wobei, wie der letzte Teil der Kurve zeigt, eine rasche Zunahme des Potentials stattfand. Hier kommt also kein weiterer Rückgang vor, was offenbar darauf beruht, daß das Umrühren die ganze Zeit hindurch fortgegangen ist, weshalb der Elektrode das niedrigstmögliche Potential beigebracht worden ist.

Aus diesen Versuchen kann man demnach schließen, daß die Belichtung der Elektrode nicht den Effekt verursacht, sowie außerdem, daß die belichtete Flüssigkeit in unmittelbarer Berührung mit der Elektrode stehen muß, damit eine Potentialänderung zustande kommen soll.

Noch ein weiterer Versuch wurde ausgeführt, um zu sehen, wie die Belichtung der Elektrode einwirkte. Wenn die Elektrode abgeblendet wird, muß ja dadurch auch ein Teil der Flüssigkeit ins Dunkle kommen, was auf das Resultat einwirken muß. Um

dies zu vermeiden und dennoch eine verschiedene Belichtung der Elektrode zu erhalten, wurde mit Nickelsulfat ein Versuch in der Weise angestellt, daß die Elektrode den Strahlen parallel gestellt und demnach nicht so kräftig belichtet wurde, als wenn sie senkrecht zu den Strahlen stand. Das Umrühren geschah die ganze Zeit hindurch.

Aus den Versuchen ging hervor, daß die Änderung der EK. in diesem Falle innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe ist, als wenn sich die Elektrode senkrecht zu den Strahlen befand, woraus hervorgeht, daß die Belichtung der Elektrode nicht auf die Resultate einwirkt.

VIII. Die Abhängigkeit des Effektes von der Lichtstärke.

Um die Abhängigkeit des Effektes von der Lichtstärke zu untersuchen, wurden zwei Serien von Versuchen mit Nickelsulfatlösung, teils mit 10 cm und teils mit 20 cm Abstand zwischen Lampe und Lichtelement, ausgeführt. Die Elektrode war unbelichtet, und Umrühren fand statt. Das Resultat, das bei Belichtung mit 10 cm Abstand erhalten wurde, ist aus Tabelle 4 zu ersehen. Die Versuchsresultate bei Belichtung mit 20 cm Abstand sind bereits angegeben (Tabelle 1, Kurven I, II, III, Fig. 3).

Tabelle 4.

Nickelsulfatlösung *A*. Abstand 10 cm. Elektrode unbelichtet.

t	E_1 beob.	E_2 beob.	E_1 beob. $- a$	E_2 beob. $- b$	E beob. Kurve I	E ber. Ber. mit Konst. entnommen aus Kurve Tab. 1 Kurve II	
0	0,2911	0,2939	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	belichtet
4	0,2295	0,2348	− 0,0616	− 0,0591	− 0,0603	− 0,0623	„
6	0,2180	0,2255	− 0,0731	− 0,0684	− 0,0707	− 0,0732	„
8	0,2122	0,2160	− 0,0789	− 0,0779	− 0,0784	− 0,0789	„
10	0,2084	0,2107	− 0,0827	− 0,0832	− 0,0829	− 0,0817	„
15	0,2076	0,2083	− 0,0835	− 0,0856	− 0,0845	− 0,0845	„
20	0,2076	0,2078	− 0,0835	− 0,0861	− 0,0848	− 0,0847	„
25	0,2076	0,2078	− 0,0835	− 0,0861	− 0,0848	− 0,0848	„

Die Resultate bezüglich des Rückgangs des Potentials in Dunkel sind an anderer Stelle (S. 158) wiedergegeben.

Der mittlere Fehler für die Abweichung des Mittelwertes von den theoretischen Werten ist $\pm$ 0,0013 und für das Mittel der experimentellen Werte $\pm$ 0,0013. Die theoretische Kurve gibt also die beobachteten Werte wieder.

Fig. 7 zeigt das Resultat der graphischen Darstellung. Kurve I gibt die beobachteten Werte von Tabelle 4 und Kurve II die theoretisch berechneten nach derselben Tabelle wieder. Die Kurve III ist vergleichshalber eingezeichnet und stellt die Belichtungskurve bei 20 cm Abstand dar.

Für die Kurve, die bei Belichtung in 20 cm Abstand erhalten wurde, ergab sich, wie oben (S. 145) angegeben, die Formel:

$$E = -0{,}0621\,(1 - e^{-0{,}11336\,t}).$$

Gemäß der Formel, die in der theoretischen Behandlung (S. 163)

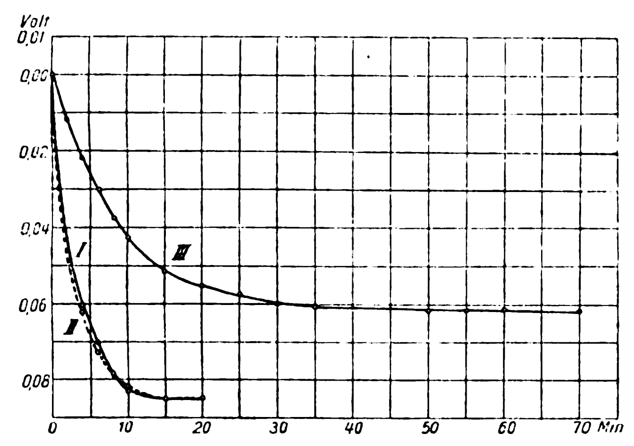


Fig. 7.

I Mittel aus beobachteten Werten } 10 cm Abstand.
II Theoretische Kurve
III Kurve bei Belichtung in 20 cm Abstand.

deduziert werden wird, muß das Gesetz für die Potentialänderung in Licht sein:

$$E = \frac{\varrho\, k\, L\, B}{k\, L + k_1}\,(1 - e^{-(k\,L + k_1)\,t}). \qquad (1)$$

ϱ, k und k_1 sind Proportionalitätskonstanten, deren Bedeutung bei der Deduktion der Formel näher angegeben werden wird. L ist die Lichtstärke, B die Konzentration und t die Zeit vom Beginn der Belichtung an.

Bei $t = \infty$ wird erhalten:

$$E_{\max.} = \frac{\varrho\, k\, L\, B}{k\, L + k_1}. \qquad (2)$$

Wird die Lichtstärke im Abstand 20 cm mit 1 bezeichnet, so ist sie im Abstand 10 cm 4. Um die Konstanten zu bestimmen, werden daher diese Werte der Lichtstärke nebst den erhaltenen Maximal-EK. in die Formel (2) eingesetzt.

Mit Hilfe der so erhaltenen Gleichungen sowie der Gleichung $k + k_1 = 0,11336$ erhält man

$$k = 0,07290$$
$$k_1 = 0,04046$$
$$\varrho B = -0,09657.$$

Werden nun diese Werte angewandt, so kann die Formel für die EK.-Kurve bei Belichtung in 10 cm Abstand berechnet werden. Der Exponent für e muß sein $4k + k_1 = 0,33206$, als Formel für die Kurve erhält man also:

$$E = -0,0848(1 - e^{-0,33206\,t}).$$

In Tabelle 4 sind die unter $E_{\text{ber.}}$ stehenden Werte nach dieser Formel berechnet.

Aus Tabelle 4 und Fig. 7 sowie aus der Fehlerberechnung geht hervor, daß diese Werte gut stimmen, weshalb also die Formel sich als richtig erweist.

IX. Die Abhängigkeit des Effektes von der Konzentration der Lösung.

Ausgehend von theoretischen Betrachtungen über die Einwirkung der Konzentration auf die EK.-Änderung sind zwei Serien Versuche ausgeführt worden, durch welche die extremen Fälle der Abhängigkeit von der Konzentration realisiert worden sind.

Bei Versuchen mit einer Nickelsulfatlösung von der Konzentration ungefähr 0,1 Mol. pro Liter, die auf $^1/_3$ Konzentration verdünnt wurde, wurde eine Potentialerniedrigung erhalten, die proportional der Konzentration war.

Eine Lösung von der Konzentration 0,5 Mol. pro Liter wurde auf $^1/_2$ Konzentration verdünnt, wobei die Potentialänderung unabhängig von der Konzentration war.

X. Die Änderung der EK. nach dem Abbruch der Belichtung.

Die Potentialänderung nach dem Abbruch der Belichtung ist mit der Nickelsulfatlösung A nach Belichtung in 10 und 20 cm Abstand mit Rücksicht auf die theoretischen Formeln besonders untersucht worden. Die Tabellen 5 und 6 geben die Resultate wieder. Diese Tabellen bilden demnach die direkte Fortsetzung der Tabellen 4 und 1.

Eine graphische Darstellung des Resultats gibt Fig. 8. I und II sind beobachtete Kurven, III ist die berechnete.

Der mittlere Fehler für die Abweichung der berechneten Werte vom Mittelwert ist $\pm 0,0014$ Volt. Der mittlere Fehler für den

Tabelle 5.

Nickelsulfatlösung *A*. Pot.-Änd. nach Belichtung in 10 cm Abstand.

t	E_1 beob.	E_2 beob.	E_1 beob. $- a$	E_2 beob. $- b$	E beob.	E ber. mit Konst. aus vor. Vers.	
0	0,2076	0,2078	−0,0835	−0,0861	−0,0848	−0,0848	unbelichtet
5	0,2195	0,2214	−0,0716	−0,0725	−0,0720	−0,0693	„
10	0,2311	0,2390	−0,0600	−0,0549	−0,0574	−0,0566	„
15	0,2415	0,2496	−0,0496	−0.0443	−0,0469	−0,0462	„
20	0,2520	0,2592	−0,0391	−0,0347	−0,0369	−0,0378	„
25	0,2602	0,2671	−0,0309	−0,0268	−0,0288	−0,0308	„
30	0,2650	0,2729	−0,0261	−0,0210	−0,0236	−0,0252	„
35	—	0,2755	—	−0,0184	—	−0,0206	„
40	0,2691	0,2807	−0,0220	−0,0132	−0,0176	−0,0168	„
45	—	0,2831	—	−0,0108	—	−0,0137	„
50	0,2733	—	−0,0178	—	—	−0,0112	„
80	0,2830	—	−0,0081	—	—	−0,0033	„
110	0,2866	0,2944	−0,0045	+0,0005	−0,0020	−0,0010	„
125	—	0,2946	—	+0,0007	—	−0,0005	„
140	0,2879	—	−0,0032	—	—	−0,0003	„

Tabelle 6.

Nickelsulfatlösung *A*. Pot.-Änd. nach Belichtung in 20 cm Abstand.

t	E_1 beob.	E_2 beob.	E_1 beob. $- a$	E_2 beob. $- b$	E beob.	E ber. mit theor. ber. Konst.	
0	0,2210	0,2220	−0,0624	−0,0612	−0,0618	−0,0618	unbelichtet
2	0,2230	0,2256	−0,0600	−0,0576	−0,0588	−0,0570	„
4	0,2261	0,2291	−0,0569	−0,0541	−0,0555	−0,0526	„
6	0,2293	0,2328	−0,0537	−0,0504	−0,0520	−0,0485	„
8	0,2334	0,2365	−0,0496	−0,0467	−0,0481	−0,0447	„
10	0,2366	0,2394	−0,0464	−0,0438	−0,0451	−0,0412	„
15	0,2470	0,2481	−0,0360	−0,0351	−0,0355	−0,0337	„
20	0,2531	0,2542	−0,0299	−0,0290	−0,0294	−0,0275	„
25	0,2577	0,2584	−0.0253	−0,0248	−0,0250	−0,0225	„
30	0,2611	0,2610	−0,0219	−0,0222	−0,0220	−0,0184	„
35	0,2644	0,2647	−0,0186	−0,0185	−0,0185	−0,0156	„
40	0,2672	0,2666	−0,0158	−0,0166	−0,0162	−0,0123	„
80	0,2786	0,2729	−0,0044	−0,0103	−0,0073	−0,0024	„
100	0,2795	0,2751	−0,0035	−0,0081	−0,0058	−0,0011	„
120	0,2798	0,2760	−0,0032	−0,0072	−0,0052	−0,0005	„

Mittelwert ist ±0,0024 Volt. Die berechnete Kurve gibt demnach die beobachteten Verhältnisse wieder.

Fig. 9 gibt die graphische Darstellung. Die Kurven I und II sind Tabelle 6 entnommen und zeigen die beobachteten Werte, die Kurve III ist die theoretisch berechnete.

Der mittlere Fehler für die Abweichung der berechneten Werte vom Mittelwert ist ±0,0034 Volt und der mittlere Fehler für den Mittelwert der beobachteten Werte ±0,0014 Volt. Die Übereinstimmung ist also nicht so gut wie im vorhergehenden Falle.

Die Potentialänderung nach dem Abbruch der Belichtung wurde mit den Konstanten berechnet, die vorher theoretisch durch An-

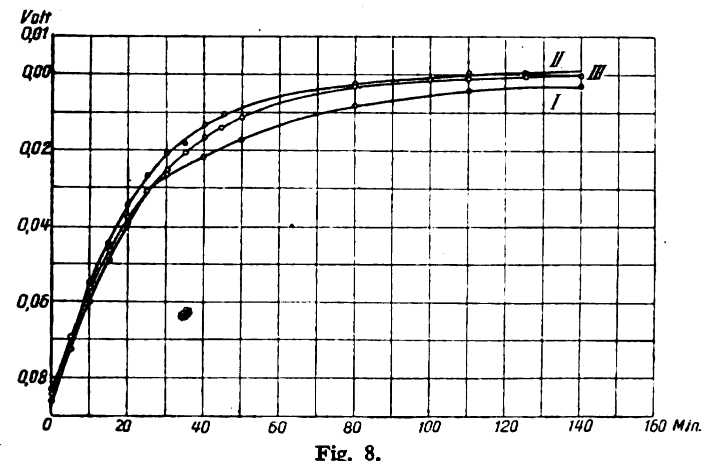


Fig. 8.

Die Potentialänderung für Nickelsulfatlösung A nach dem Abbruch der Belichtung (10 cm Abstand von der Lichtquelle). I, II Experimentelle Kurven. III Theoretische Kurve.

wendung der Werte der Potentialänderung in Licht erhalten worden waren. Aus der Berechnung im theoretischen Teil (S. 164) ist er-

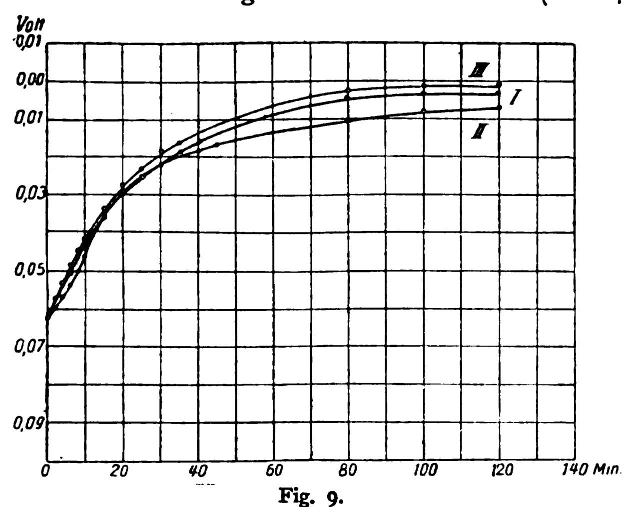


Fig. 9.

Die Potentialänderung für Nickelsulfatlösung A nach dem Abbruch der Belichtung (20 cm Abstand von der Lichtquelle). I, II Experimentelle Kurven. III Theoretische Kurve.

sichtlich, daß der Potentialrückgang im Dunkeln nach der Formel $E = E_{1\,\mathrm{max.}} \cdot e^{-k_1 t}$ muß berechnet werden können, wo k_1 dieselbe Konstante ist, die sich in der Formel für die Potentialänderung in

Licht $E = \frac{\varrho k L B}{k L + k_1}(1 - e^{-(kL + k_1)t})$ findet. Werden also, den vorhergehenden Berechnungen gemäß, $k_1 = 0{,}04046$ und $E_{1\,max.} = -0{,}0618$ Volt bei Belichtung in 20 cm Abstand und $= -0{,}0848$ Volt bei Belichtung in 10 cm Abstand, welche Werte durch die Versuche erhalten worden sind, gesetzt, so erhält man als Formeln für die Potentialänderung im Dunkeln $E = -0{,}0848 \cdot e^{-0{,}04046\,t}$ (Tabelle 5) und $E = -0{,}0618 \cdot e^{-0{,}04046\,t}$ (Tabelle 6). Die unter der Rubrik $E_{ber.}$ in den Tabellen stehenden Werte sind nach diesen Formeln berechnet. Das theoretische Resultat zeigt besonders nach Belichtung in 10 cm Abstand eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Dies liefert demnach eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Formeln. Hier ist ja nämlich die Potentialänderung nach dem Abbruch der Belichtung aus den Werten der EK.-Zunahme bei Belichtung mit verschiedenen Lichtstärken berechnet worden. Umgekehrt können natürlich aus den Potentialänderungen bei der Belichtung und nach der Belichtung die Konstanten k, k_1 und ϱ berechnet werden, wobei dann die entsprechenden Potentialänderungen bei jeder beliebigen Lichtstärke und Konzentration berechnet werden können.

Über die Untersuchungen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sowie Ferro- und Ferricyankalium können hier nicht berichtet werden.[1])

Theorie.

Bei der theoretischen Erklärung des Becquereleffekts haben zwei verschiedene Grundanschauungen sich geltend gemacht, je nachdem die Sache mehr vom chemischen oder vom physikalischen Standpunkt gesehen worden ist. Die rein chemische Theorie geht davon aus, daß ganz neue chemische Stoffe unter der Einwirkung des Lichts gebildet werden, wonach der Effekt durch eine neue potentialbestimmende Reaktion zustande kommt. Diese Ansicht wurde zuerst von Becquerel ausgesprochen und kürzlich hat Trümpler bei seinen Versuchen mit Urano-Uranylphotoelementen angenommen, daß der Effekt auf einem Auftreten anderer Wertigkeitsgrade beim Uran beruht. Außer dieser Theorie haben noch Wildermann und Baur Theorien aufgestellt, welche, was die eigentliche Entstehung der Potentialänderung durch Vermittlung der primären Lichtwirkung betrifft, sich der chemischen Anschauung nähern. Eine rein physikalische Theorie ist von Goldmann be-

[1]) Loc. cit. S. 78. Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, Bd. 6, No. 12. Ztschr. f. phys. Chem. 1916.

gründet worden, welche Theorie dann von Samsonow bei seiner Erklärung des Effekts bei Urano-Uranylphotoelementen akzeptiert worden ist. Scholl hat teils eine chemische und teils eine Elektronenwirkung als Ursache des Effekts bei Belichtung von Jodsilber angenommen. Außerdem sind eine ganze Reihe Ansichten mehr spezifischer Art zur Geltung gebracht worden, die sich unter eine der obengenannten Theorien einreihen lassen.

Bei einer Diskussion der erwähnten Theorien bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf die hier beschriebenen Experimente sieht man zunächst, daß die chemische Theorie keine Anwendung finden kann. Diese Theorie geht ja davon aus, daß neue chemische Stoffe gebildet werden, wodurch natürlich eine neue EK. entstehen kann. Dies findet ja auch bei einer Unzahl Elementen statt und schließt nichts in sich, was über die Entstehung der primären Energieänderung Klarheit bringen kann. Diese Änderung, die ja notwendigerweise dem photochemischen Prozeß vorausgehen muß, wird dann entweder ganz oder teilweise ihrer Wirkung durch die Änderung des chemischen Potentials beraubt. Es ist daher natürlich von größerem Wert, solche Systeme aufzusuchen, wo eine photochemische Reaktion unmöglich, oder wo es wenigstens unwahrscheinlich ist, daß sie zustande kommt, und dort zu untersuchen, ob bei Belichtung ein Effekt entsteht. Bei meinen Versuchen mit Belichtung von Salzlösungen ist in einer großen Zahl von Fällen ein Effekt entstanden, und sollten alle diese als Änderung des chemischen Potentials durch Auftreten neuer Stoffe gedeutet werden, so müßte man eine ganze Reihe solcher einführen, von denen man nichts anderes weiß, als daß sie im Licht entstehen und im Dunkeln rasch zerfallen. Das allen Lösungen Gemeinsame ist ja das Wasser, wollte man aber eine chemische Veränderung oder Zersetzung desselben durch Vermittlung der belichteten Salzmoleküle annehmen, welche Annahme solchenfalls notwendig wäre, da die Wirkung so verschieden für verschiedene Salze ist, so müßte wenigstens bei den denkbaren Fällen, Zersetzung in Wasserstoff und Sauerstoff oder Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, die Abnahme der EK. im Dunkeln nicht so rasch vor sich gehen, wie es in der Tat der Fall ist. Experimentell ist auch oben nachgewiesen worden, daß weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd, Wasserstoff oder Sauerstoff den Effekt verursachen kann.

Goldmanns Hypothese ist ja so universalen Charakters, daß sie an allen denkbaren Kombinationen geprüft werden kann. Da

aber bei meinen Versuchen Belichtung der Elektrode nicht für das Zustandekommen des Effekts notwendig, sondern dieser ein reiner Volumeffekt ist, so fällt es ja schwer, denselben nach Goldmanns Hypothese zu erklären. Denn wenn im Licht Elektronen herausgeschleudert würden und positive Teile zurückblieben, so ist es unverständlich, daß, wenn bei Umrühren die belichtete Flüssigkeit mit der verdunkelten Elektrode in Verbindung kommt, andauernd eine Scheidung der Ladungen bestehen sollte, so daß beispielsweise die positiven Ladungen allein Gelegenheit erhalten sollten, auf die Elektrode überzugehen. In Trümplers Abhandlung wird ein Auftreten von 5- und 8-wertigem Uran angenommen, wodurch dieser Volumeffekt sich erklären ließe, und in einer Abhandlung von Hatt wird diese Vermutung bestätigt, diese Annahme aber für alle von mir untersuchten Fälle generalisieren zu wollen, hieße eine Menge unbeständiger Wertigkeitsgrade bei den Elementen einführen, für deren Bestehen kein Beweis erbracht werden kann. Eine rein chemische Reaktion sich als Ursache des Effekts zu denken, ist daher nicht angängig, und auch Goldmanns Elektronentheorie kann nicht die Erklärung liefern.

Bei gewöhnlichen Oxydations- und Reduktionselementen ist ja der letzte Grund der Bildung des Potentials unbekannt, klar ist aber, daß dasselbe ein Ausdruck für das Energieverhältnis der betreffenden Stoffe ist. Da bei Absorption von Licht die Energie desselben von dem Molekül aufgenommen wird, so muß ja die Energie des Moleküls sich ändern. Wenn nämlich auch die Lichtenergie sich ununterbrochen in Wärmeenergie umwandelt, so dient doch das absorbierende Molekül hierbei als ein Transformator und muß unter dem Einfluß des Lichts in jedem Augenblick einen anderen Energiezustand als im Dunkeln haben. Bildet bei einem Element eine belichtete Lösung die Elektrodenflüssigkeit, so ist es ja wahrscheinlich, daß eben diese Energie eine Änderung des Potentials bewirken kann, die in gewissen Fällen beim Abbruch der Belichtung rasch zurückgeht.

Um diese Verhältnisse zu erklären, kann man annehmen, daß durch die Einwirkung des Lichts eine Art Resonanzwirkung bei den Elektronen innerhalb des Moleküls stattfindet, welche Wirkung indessen nicht so weit zu gehen braucht, daß Elektronen herausgeschleudert werden. Da eine Energieänderung durch das Verschwinden des Lichts als solches dann zustande kommt, entsteht bei der Elektrode, als Ausdruck dieser Energieänderung, eine Potentialänderung.

Wildermanns Ansicht, daß eine bestimmte EK., die von dem Widerstand unabhängig sei, im Licht entstehe, hat sich nach Goldmanns Versuchen als nicht zu Recht bestehend erwiesen, und auch dem Folgenden gemäß kann dies nicht der Fall sein.

Die Entstehung des Lichtinhalts nach Baur's Theorie ist analog der hier angenommenen Lichtwirkung. Was die Entstehung der Potentialänderung anlangt, so unterscheidet sich indessen Baur's Ansicht betreffs der Bildung einer neuen thermodynamisch umkehrbaren potentialbestimmenden Reaktion von der im nachstehenden dargelegten.

Wir können uns demnach denken, daß die Atomgruppen in einem Lichtfeld ständig Lichtquanten aufnehmen und abgeben, wobei die veränderten Atomgruppen im Mittel eine gewisse Menge Lichtenergie absorbieren. Die Konzentration der so veränderten Atomkomplexe nennen wir A.

Die Anfangskonzentration ist B, die Lichtstärke L, die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung der Lichtform k, und die Geschwindigkeitskonstante für die Zurückbildung zu normalem Zustand k_1. Dann erhält man, wenn angenommen wird, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Lichtform direkt proportional der Lichtstärke und der Konzentration der nicht umwandelten Moleküle, sowie daß die Zurückbildung direkt proportional den umgewandelten Molekülen ist, allgemein

$$\frac{dA}{dt} = k\,L(B - A) - k_1\,A,$$

$$A = \frac{k\,L\,B}{k\,L + k_1}\left(1 - e^{-(k\,L + k_1)t}\right).$$

Wird die Änderung der EK. als proportional der Konzentration der neuen Energieform angenommen, so erhält man

$$E = \frac{\varrho\,k\,L\,B}{k\,L + k_1}\left(1 - e^{-(k\,L + k_1)t}\right).$$

Die Formel ist bei Berechnung der Potentialänderungen im Licht bei Nickelsulfat angewandt worden und hat sich als zutreffend erwiesen.

Wenn die Lichtstärke konstant und klein im Verhältnis zur Konzentration der Flüssigkeit ist, so wird die max.-EK. unabhängig von der Anfangskonzentration der Lösung, wenn sie groß im Verhältnis zur Konzentration ist, so wird die max.-EK. direkt proportional der ursprünglichen Konzentration der Lösung.

Ist die Konzentration konstant und gering im Verhältnis zur Lichtstärke, so wird die max.-EK. unabhängig von der Lichtstärke,

wenn sie dagegen groß ist im Verhältnis zur Lichtstärke, so ist die max.-EK. direkt proportional der Lichtstärke.[1])

Wird in der allgemeinen Formel die Lichtstärke Null, so erhält man

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A,$$

$$\ln A = -k_1 t + C.$$

Zur Zeit $t = 0$, d. h. wenn die Belichtung abgebrochen wird, ist $A = A_{\text{max.}}$, und man erhält dann $C = \ln A_{\text{max.}}$

Also $A = A_{\text{max.}} \cdot e^{-k_1 t}$ und $E = \varrho A_{\text{max.}} e^{-k_1 t}$.

Da nun $E_{\text{max.}} = \varrho A_{\text{max.}}$, so erhält man $E = E_{\text{max.}} e^{-k_1 t}$.

Diese Konstante k_1 ist demnach dieselbe, die in der Formel für die Änderung der EK. in Licht vorkommt. Wie oben (S. 157) gezeigt worden, kann sie auch aus den erhaltenen Werten der Änderung der EK in Licht berechnet werden.

Falls zwei Effekte mit verschiedenen Vorzeichen entstehen, erhält man für den generellen Fall bei unendlichem Widerstand

$$E = \frac{\varrho k L B}{k L + k_1}\left[1 - e^{-(kL + k_1)t}\right] - \frac{\varrho_1 k_2 L_1 B_1}{k_2 L_1 + k_3}\left[1 - e^{-(k_2 L_1 + k_3)t}\right],$$

welche Formel sich als für mehrere Fälle geltend erwiesen hat (S. 148).

Hier können wie bei der Entstehung eines Effekts die verschiedenen Fälle auf dieselbe Weise diskutiert werden.

Geht Strom durch das Element, so wird eine gewisse Menge der Lichtform A zur Bildung des Stromes verbraucht. Wir erhalten dann die Differentialgleichung

$$\frac{dA}{dt} = k - k_1 A - k_2 i.$$

Ist $\frac{dA}{dt} = 0$, so ist der höchste Wert der Ladung erreicht. Dann ist also

$$A = \frac{k - k_2 i}{k_1} = \frac{k - \frac{E}{m} k_2}{k_1} = \frac{1}{\varrho} E;$$

$$E = \frac{\varrho k}{k_1 + \frac{\varrho k_2}{m}}; \quad i = \frac{\varrho k}{\varrho k_2 + k_1 m}.$$

Hieraus ist ersichtlich, daß die EK. bei Lichtelementen nicht konstant ist, wenn Strom durch das Element geht. Wildermann hat ja die Theorie aufgestellt, daß die Stoffe allmählich in Licht konstante neue Eigenschaftenerhalten, wobei eine neue EK. entsteht. Aus der Formel

$$E = \frac{\varrho k}{k_1 + \frac{\varrho k_2}{m}}$$

[1]) Loc. cit. S. 117.

ersieht man dagegen, daß die EK. nicht konstant, sondern von dem Widerstand abhängig ist und um so mehr abnimmt, je kleiner der Widerstand ist. Dies ist eine natürliche Folge davon, daß die Lichtform bei Bildung des Stroms in die normale Form zurückgeht, während sie sich nur mit einer bestimmten Geschwindigkeit bildet. Die Konkurrenz zwischen diesen beiden Erscheinungen nebst der Rückbildung der Lichtform zu der normalen unter anderer Energieentwicklung als der, welche in dem Strom zum Ausdruck kommt, verursacht die EK., und da ja die Stromstärke von dem Widerstand abhängig ist, muß bei den Lichtelementen dasselbe bei der EK. der Fall sein. Bei unendlichem Widerstand kann dagegen unter den gegebenen Bedingungen die EK. als völlig definiert betrachtet werden. Goldmann hat nun gefunden, daß die EK. mit dem Widerstand variiert, was auch von der obigen Formel angegeben wird, sowie auch daß die Stromstärke von dem Widerstand in gewissen Fällen unabhängig ist. Hauptsächlich auf Grund dieses bemerkenswerten Verhältnisses stellte er seine Theorie auf. Betrachtet man die Formel

$$i = \frac{\varrho k}{\varrho k_2 + k_1 m},$$

so ist es klar, daß die Stromstärke von Variation umgekehrt proportional zum Widerstand alle Verhältnisse durch logarithmische Abhängigkeit zur Unabhängigkeit von dem Widerstand je nach dem Verhalten der Konstanten durchlaufen kann. Und das, obwohl das Ohmsche Gesetz hier Geltung besitzt. Ist k_1 sehr klein, so ist es klar, daß die Stromstärke fast unabhängig von dem Widerstand ist. Ist dagegen k_1 groß, so daß $k_1 m$ groß im Verhältnis zu ϱk_2 ist, so erhält man nahezu umgekehrte Proportionalität zwischen Stromstärke und Widerstand.

Diese Formel ist an einem Versuch von Goldmann geprüft.[1])

Zusammenfassung.

1. Bei ultravioletter Bestrahlung mehrerer einfacher Salzlösungen hat es sich gezeigt, daß ihr Potential gegenüber einer unangreifbaren Elektrode sich ändert. Diese Änderung ist von der Natur des Salzes abhängig. Nach dem Abbruch der Belichtung ändert sich das Potential in der Richtung auf den Wert vor der Belichtung zu. Sowohl positive als negative Potentialänderungen kommen bei der Belichtung wie auch nach dem Abbruch derselben vor. Hierbei können in den Potentialzeitkurven Maxima, Minima und Inflexionspunkte entstehen.

[1]) Loc cit. S. 123.

2. Die bei Belichtung in 20 cm Abstand und mit unbelichteter Elektrode für eine Anzahl Salze erhaltenen Resultate wurden zur Prüfung der theoretischen Formel:

$$E = \frac{\varrho k L B}{k L + k_1}\left[1 - e^{-(k L + k_1) t}\right] - \frac{\varrho_1 k_2 L_1 B_1}{k_2 L_1 + k_3}\left[1 - e^{-(k_2 L_1 + k_3) t}\right]$$

verwendet, wobei sich diese Formel als gültig erwies.

3. Das Stickstoffgas wirkte bei den Versuchen, wie sich herausstellte, in keiner anderen Weise als durch das Umrühren ein, das durch die Einleitung desselben in die Flüssigkeit bewirkt wurde.

4. Eine eventuelle Bildung von Ozon, Wasserstoff, Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd oder eine Erhöhung der Temperatur kann nicht Ursache des Effekts sein.

5. Die Belichtung der Elektrode erwies sich als zum Zustandekommen des Effekts unnötig.

6. Die Abhängigkeit des Effekts von der Lichtstärke wurde mit Nickelsulfatlösung untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß die Formel

$$E = \frac{\varrho k L B}{k L + k_1}\left(1 - e^{-(k L + k_1) t}\right)$$

Gültigkeit besaß. Mit Hilfe der bei zwei Versuchen mit verschiedenen Lichtstärken erhaltenen Resultate wurden die Konstanten in der obigen Formel berechnet, und es zeigte sich, daß die erhaltenen theoretischen Ausdrücke die experimentellen Resultate wiedergeben.

7. Die Abhängigkeit von der Konzentration wurde untersucht. Theoretisch wurde erhalten, daß der Effekt entweder direkt proportional der Konzentration oder auch unabhängig davon sein könnte, je nach dem Verhältnis der Belichtungsstärke zur Konzentration. Diese beiden Fälle wurden auch experimentell realisiert.

8. Die Potentialänderung nach dem Abbruch der Belichtung wurde für Nickelsulfatlösung untersucht. Theoretisch wurde die Formel

$$E = E_{1\,\mathrm{max.}} \cdot e^{-k_1 t}$$

erhalten, wo die Konstante k_1 dieselbe wie in der Formel für die Potentialänderung in Licht war. Die vorher durch Versuche mit verschiedenen Lichtstärken berechnete Konstante wurde bei der theoretischen Berechnung der Kurven angewandt. Diese theoretischen Werte erwiesen sich als mit den experimentellen Resultaten übereinstimmend.

9. Eine theoretische Annahme wird bezüglich der Entstehung des Effekts gemacht. Es wird angenommen, daß alle Stoffe in einem elektromotorisch wirksamen System ihr Potential bei Be-

strahlung mit Licht von bestimmter Wellenlänge infolge Änderung ihres Energiezustandes durch Lichtabsorption ändern können. Diese Änderung des Energiezustandes stellt den primären photochemischen Prozeß dar. Die erhaltene Potentialänderung ist direkt proportional der Konzentration der durch die Strahlung beeinflußten Atomkomplexe. Bei unendlichem Widerstand stellt sich eine stationäre Gleichgewichtslage infolge der Umwandlung der Lichtform in die normale Form ein. Bei endlichem Widerstand wird ein Teil der Lichtform bei der Bildung des Stroms verbraucht, und die Änderung der Konzentration der Lichtform ist direkt proportional der Stromstärke. Die auf Grund dieser Annahmen aufgestellte Formel zeigt unter anderem die Abhängigkeit der EK. von dem Widerstand sowie die Unabhängigkeit der Stromstärke davon in gewissen Fällen. Auch in anderen Hinsichten ergibt sich Übereinstimmung mit zuvor erhaltenen Resultaten. Verschiedene Formeln werden auf Grund der verschiedenen Versuchsbedingungen aufgestellt, und es zeigt sich, daß diese in den anwendbaren Fällen mit den experimentellen Resultaten übereinstimmen.

(Zusammenfassung von „Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen", Inauguraldissertation, Stockholm 1919. Mitgeteilt in K. Svenska Vetenskapsakademien am 8. Januar 1919.)

(Eingegangen am 7. Mai 1920.)

Nachtrag bei der Korrektur.

In zwei neuerschienenen Arbeiten, die eine von Volmer und Stern (Zeitschr. f. wiss. Phot., **19**. 275. 1920) und die andere von E. Staechelin (Zeitschr. f. physik. Chemie **94**. 542. 1920) sind naheliegende Fragen wie oben behandelt worden. Auf diese Arbeiten kann ich aber in diesem Nachtrag nicht näher eingehen. Die Abhandlung von Volmer und Stern behandelt den primären photochemischen Prozeß; dort wird dieselbe Auffassung geltend gemacht, wie in einer vorher erschienenen Arbeit[1]) und in obenstehender Zusammenfassung derselben. In der Arbeit von E. Staechelin, „Untersuchungen an Farbstoffketten", nimmt Verf. die Möglichkeit an, daß die Potentialänderungen bei meinen Versuchen durch eine verborgene Knallgasphotolyse entstanden sein könnten. Nach Versuchen in obenstehender Arbeit[2]), sowie in einer vorher ausgegebenen Abhandlung[3]) kann aber diese Annahme nicht richtig sein.

[1]) Torsten Swensson, Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen. Inaug.-Diss. 1919.

[2]) S. 149 u. folg.

[3]) Sv. Vet. Akad. Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, Bd. 7. Nr. 25.



Die Polarparallaxentheorie in Anwendung auf photographische Perspektive und Meßtechnik.

Von

Karl Zaar (Brünn).

Mit 8 Figuren im Text.

In meiner Veröffentlichung „Über die Verzeichnung des photographischen Bildes bei Einschaltung von durchsichtigen planparallelen Platten" (Photogr. Korrespondenz 1919, Seite 301 ff.) wurde ausgeführt, daß die Einschaltung einer Planplatte in den Strahlengang eines photographischen Objektivs eine Verrückung der Bildpunkte auf der Bildebene zur Folge hat, welche Verschiebung polar, d. h. in der Richtung von beziehungsweise zu der optischen Achse (Bildhauptpunkt) vor sich geht, je nachdem die parallel zur Bildebene angeordnete Planplatte vor oder hinter dem Objektiv eingeschaltet wird. Das Maß der entstehenden Bildverrückung wurde als die „Polarparallaxe" des bezüglichen Raumpunktes bezeichnet.

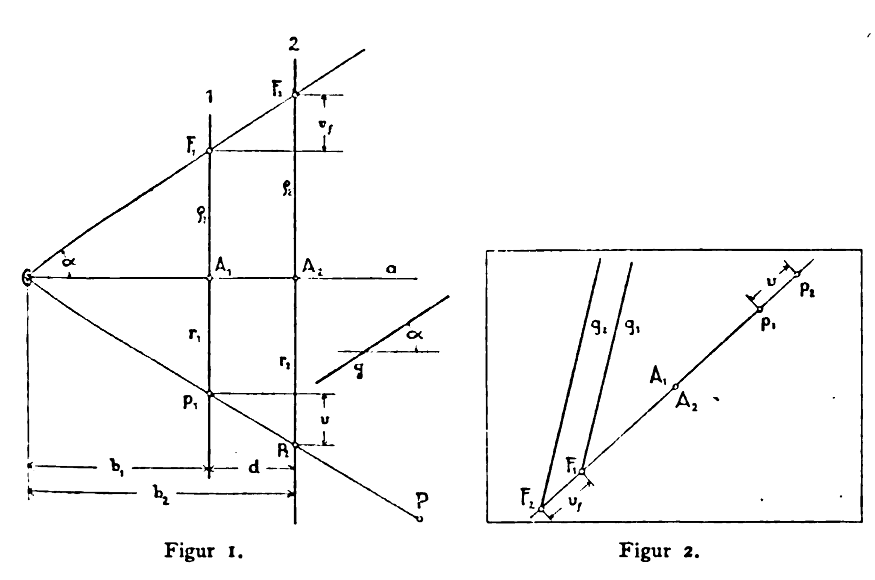
Polarparallaxen können aber auch in anderer Weise entstehen. Sehr klar und anschaulich treten sie beispielsweise dann auf, wenn photographische Bilder vorliegen, die entweder durch Aufnahmen eines Objektes vom gleichen Standpunkt aber mit Objektiven verschiedener Brennweite, oder durch solche mit einem Objektiv aber von verschiedenen Standpunkten aus erhalten wurden. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die optische Achse während der Aufnahmen ihre Lage im Raum beibehält. Die Theorie der Polarparallaxen erweist sich in beiden Fällen als geeignet, die Eigentümlichkeit der entstehenden Perspektiven zu deuten, bzw. sie mathematisch zu charakterisieren; andererseits bietet sie aber auch die Möglichkeit, derartige Bilder unter gewissen Voraussetzungen meßtechnisch auszuwerten. Beides soll im nachfolgenden ausgeführt werden.

I. Aufnahmen mit Objektiven verschiedener Brennweite vom gleichen Standpunkt.

Vom Mittelpunkt C eines Objektivs (Fig. 1) als dem Projektionszentrum[1]) wird ein Raumpunkt P bei einer Bildweite b_1 im

[1]) Aus Einfachheitsgründen wird von der strengeren Fassung für die Definition des Projektionszentrums (Pupillenorte) Abstand genommen. Ebenso wird für den Projektionsvorgang statt der Ebene des Negativs die im Abstande der Bildweite vor dem Objektiv befindliche Ebene des Positivs (Kopie) angenommen.

Punkte p_1 der Bildebene 1, bei einer Bildweite b_2 — also bei Benutzung eines Objektivs größerer Brennweite — in p_2 der parallelen Bildebene 2 abgebildet. Würde man die durchsichtig gedachten Bilder (oder Negative) übereinander legen (Fig. 2), so lassen sie sich bei zusammenfallenden Hauptpunkten A_1 und A_2 in eine derartige Lage bringen, daß die Bildpunkte p_1 und p_2 auf einer durch die übereinander liegenden Hauptpunkte gehenden Geraden liegen oder mit anderen Worten: Der Bildpunkt p_2 erscheint gegenüber p_1 um ein gewisses Maß v, die Polarparallaxe, polar nach außen abgerückt.



Figur 1. Figur 2.

Dies gilt für jeden beliebigen Punkt, da Figur 1 in der den Raumpunkt und die optische Achse a enthaltenden Ebene zu denken ist, also auch für den Fluchtpunkt einer Geraden g oder einer zu ihr parallelen Geraden. Der Fluchtpunkt (siehe Fig. 1 u. 2) wird als Schnittpunkt der durch C zu g gezogenen Parallelen in F_1 bzw. F_2 der Bildebenen 1 bzw. 2 erhalten. Aus Figur 1 sind nachstehende Beziehungen zu entnehmen:

$$v:(b_2 - b_1) = r_1 : b_1 = r_2 : b_2$$
$$v_f:(b_2 - b_1) = \varrho_1 : b_1 = \varrho_2 : b_2$$

oder

$$v = \frac{d}{b_1} \cdot r_1 = \frac{d}{b_2} \cdot r_2 \quad \text{und} \quad v_f = \frac{d}{b_1} \cdot \varrho_1 = \frac{d}{b_2} \cdot \varrho_2 ,$$

wenn

$$b_2 - b_1 = d$$

gesetzt wird.

Da b_1 und b_2, somit auch d für eine Doppelaufnahme konstant sind, so besagen die Gleichungen, daß die Bildpunktverschiebungen (Polarparallaxen) den Bildpunktabständen vom Hauptpunkt proportional sind (mit $\frac{d}{b_1}$ bzw. $\frac{d}{b_2}$ als Proportionalitätsfaktor) oder in anderer Fassung: Die mit Objektiven verschiedener Brennweite von einem Aufnahmsstandpunkt gewonnenen Bilder sind einander geometrisch ähnlich, die Perspektiven sonach vollständig gleich. Dieses bekannte Resultat findet in den Reklameabbildungen optischer Firmen zur Veranschaulichung der Wirkungsweise von Objektiven verschiedener Brennweite (Objektivsätze) bei gleichem Standpunkt reiches Illustrationsmaterial.

Vom meßtechnischen Standpunkt sind die in vorstehend angegebener Weise gewonnenen Bilder zur Rückkonstruktion des aufgenommenen Objektes nicht verwertungsfähig, da die beiden Abbildungen im photogrammetrischen Sinne als identische, sich nur durch den Abbildungsmaßstab unterscheidende Bilder gelten müssen.

Weitaus ergebnisreicher, was Perspektive und Meßtechnik anbelangt, sind Bilder, die man bei gleichliegender optischer Achse von verschiedenen Aufnahmsorten aus erhält.

II. Aufnahmen mit ein und demselben Objektiv von verschiedenen Standpunkten.

Die diese Aufnahmsanordnung schematisch wiedergebende Figur 3 ist in der einen Objektpunkt P und die optische Achse a enthaltenden Ebene zu denken. C_1 und C_2 seien die um den Abstand B, die Basis, voneinander entfernten Aufnahmsstandpunkte, beziehungsweise die Objektivorte als Projektionszentren, von denen aus ein in der Entfernung E bzw. D von C_1 bzw. C_2 gelegener, um H von der optischen Achse abstehender Raumpunkt P in den Bildebenen 1 und 2 mit den bezüglichen Bildweiten b_1 und b_2 in p_1 bzw. p_2 abgebildet wird. Sind r_1 und r_2 die von der optischen Achse, also vom Bildhauptpunkt gemessenen Abstände der Bildpunkte p_1 und p_2, so würden sie bei entsprechend übereinander gelegten Kopien einen gegenseitigen Abstand $r_2 - r_1 = v$, die Polarparallaxe, ergeben. Dies gilt allgemein, d. h. jeder in der Bildebene 1 zur Abbildung gelangende Punkt würde, von C_2 aus aufgenommen, in der Bildebene 2 gegenüber jener Abbildung um ein gewisses Maß v von der optischen Achse polar abgerückt wiedergegeben werden, eine Strecke,

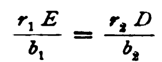
die von der Lage des Raumpunktes P in bezug auf C_1 bzw. C_2 abhängig ist, wie nachstehende, aus Figur 3 gewonnene Überlegung zeigt:

$$\frac{H}{E} = \frac{r_1}{b_1} \quad \text{oder} \quad H = \frac{r_1 E}{b_1}$$

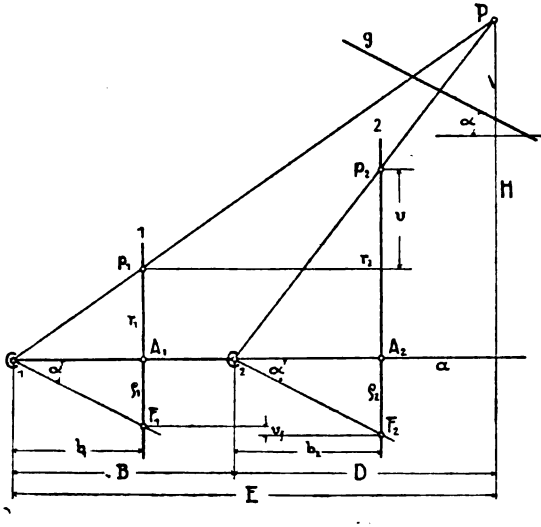
und

$$\frac{H}{D} = \frac{r_2}{b_2} \quad \text{oder} \quad H = \frac{r_2 D}{b_2};$$

daraus:



$$\frac{r_1 E}{b_1} = \frac{r_2 D}{b_2}$$



Figur 3.

oder in anderer Form

$$r_1 : r_2 = D b_1 : E b_2$$

und durch entsprechende Transformation:

$$r_1 : v = D b_1 : (E b_2 - D b_1),$$

mithin

$$v = \frac{r_1}{D b_1} (E b_2 - D b_1) = r_1 \left(\frac{E b_2}{D b_1} - 1 \right);$$

$$r_2 : v = E b_2 : (E b_2 - D b_1),$$

sonach

$$v = \frac{r_2}{E b_2} (E b_2 - D b_1) = r_2 \left(1 - \frac{D b_1}{E b_2} \right),$$

welche Formeln die Größe der Polarparallaxe, also das Maß der Bildverrückung mathematisch festlegen.

Wesentlich einfacher gestalten sich die Beziehungen, wenn die Bildweiten b_1 und b_2 einander gleich werden, ein Fall, der bei Auf-

nahmen mit Einstellung auf Unendlich, also für die Landschafts- und Architekturphotographie oft vorliegt, bei denen demnach die Bildweiten gleich der Brennweite des Objektivs werden. Setzt man also $b_1 = b_2 = f$, so ergeben die obigen Formeln, wenn für $E - D = B$, die Basis der Aufnahmen, gesetzt wird:

$$v = \frac{r_1}{D} \cdot B \quad \text{bzw.} \quad v = \frac{r_2}{E} \cdot B,$$

mithin

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{D}{E},$$

d. h. in den beiden Bildern verhalten sich die von den Bildhauptpunkten gemessenen Abstände identischer Bildpunkte verkehrt wie die bezüglichen Entfernungen der zugehörigen Raumpunkte von den Aufnahmszentren.

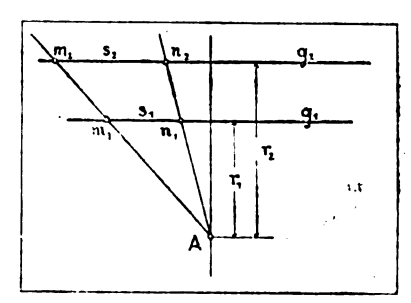
Daß mit Heranziehung der unter I. besprochenen Theorie der allgemeinere Fall verschiedener Bildweiten in beiden Aufnahmsorten aus dem einfacheren gleicher Bildweiten abgeleitet werden kann, sei hiermit nur angedeutet.

Verwertet man die vorstehenden Ergebnisse für die Beurteilung der so entstehenden Bildperspektiven, so erkennt man, daß bei Annäherung des photographischen Apparates an das Aufnahmsobjekt alle Bildpunkte von ihren ursprünglichen Stellen polar, auf der Verbindungslinie dieser Bildpunkte mit dem Bildhauptpunkt, als dem Schnittpunkt der optischen Achse mit der Bildebene, und zwar von diesem nach außen abgerückt werden. Das Maß dieser Abrückung ist mit Hilfe obiger Formeln berechenbar und von der Lage der Raumpunkte in bezug auf die Aufnahmsstandpunkte abhängig. Bei einer gegebenen Basis werden die Polarparallaxen um so größer werden, je näher die Raumpunkte bezüglich der Standpunkte liegen und je weiter sie von der optischen Achse abstehen. Für Raumpunkte, die auf der optischen Achse liegen, wird die Polarparallaxe gleich null, da die Abbildungen hierbei in die Bildhauptpunkte fallen.

Ist durch die vorstehenden Ausführungen die Perspektive der von verschiedenen Standpunkten aus aufgenommenen Bilder im allgemeinen eindeutig festgelegt, so interessieren noch speziell die perspektivischen Veränderungen der Bilder von Strecken, die parallel zur Bildebene (hierbei vornehmlich die Wag- und Lotrechten) bzw. normal oder zu ihr geneigt sind, Veränderungen, die im folgenden näher untersucht werden sollen.

Die bei Annäherung an eine zur Bildebene parallele Gerade bzw. Strecke zutage tretenden Erscheinungen veranschaulicht Figur 4, in welcher die Bilder derselben übereinander gelegt erscheinen. Vor allem ist es klar, daß eine im Bilde in g_1 vorliegende Gerade bei Annäherung an die Raumgerade in g_2, also parallel zu g_1 abgebildet werden muß, denn die Polabstände identischer Bildpunkte der Geraden müssen wegen der Gleichheit der Entfernungen aller auf der Raumgeraden liegenden Punkte von den Aufnahmszentren im gleichen Verhältnis stehen. Ein Bildpunkt m_1 würde weiter, im Sinne der Polarparallaxentheorie, nach m_2, n_1 nach n_2 abgerückt werden. Die Größenveränderung einer Bildstrecke $\overline{m_1 n_1} = s_1$ nach $\overline{m_2 n_2} = s_2$ ergibt sich aus Figur 4:

$$s_1 : s_2 = r_1 : r_2 = D b_1 : E b_2,$$



Figur 4.

wenn E bzw. D die Entfernungen der Raumgeraden von den Aufnahmszentren, b_1 und b_2 die bezüglichen Bildweiten sind. (Siehe auch Figur 3.)

Es ist sonach

$$s_2 = \frac{E b_2}{D \cdot b_1} \cdot s_1 = \frac{b_2}{b_1} \left(1 + \frac{B}{D}\right) \cdot s_1,$$

wenn B die Basis der Doppelaufnahme bedeutet.

Für den Spezialfall $b_1 = b_2 = f$ vereinfachen sich die Formeln auf

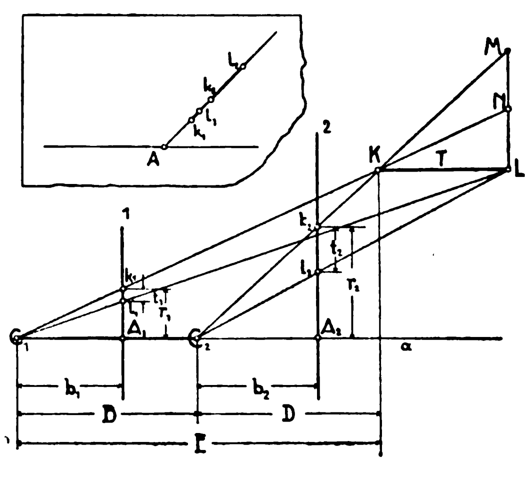
$$s_2 = \frac{E}{D} \cdot s_1 = \left(1 + \frac{B}{D}\right) \cdot s_1.$$

Alle Strecken in der zweiten Aufnahme erfahren demnach gegenüber der ersten Abbildung eine proportionale Vergrößerung, ein Ergebnis, das die Praxis bekanntlich bestätigt.

Zur Klarlegung der Verhältnisse für die Abbildungen von Geraden bzw. Strecken, die normal zur Bildebene stehen, sei erinnert, daß der Fluchtpunkt derartiger Geraden der Bildhauptpunkt ist; daher werden bei Annäherung des photographischen Apparates

die Bilder von Strecken, die auf diesen Geraden liegen, in die Richtung der ursprünglichen Abbildungen fallen, wobei sie selbstverständlich ihre Lage innerhalb dieser Richtung und ihre Größe verändern. Letzteres ist in Figur 5 verdeutlicht.

Die auf die Bildebenen senkrechte Strecke KL von der Länge bzw. „Tiefe" T wird von C_1 bzw. C_2 in t_1 bzw. t_2 der Bildebenen 1 und 2 abgebildet. Übereinander kommen die beiden Abbildungen in Figur 5 links oben zur Anschauung. Um die Größenbeziehungen zwischen t_1 und t_2 festzulegen, denke man sich die von C_1 und C_2 nach K zielenden Strahlen mit der im Punkte L auf T errichteten



Figur 5.

Senkrechten in M bzw. N zum Schnitt gebracht. Die hierdurch entstehenden ähnlichen Dreiecke führen zu den Proportionen:

$$t_1 : T\frac{r_1}{b_1} = b_1 : (E + T),$$

$$t_2 : T\frac{r_2}{b_2} = b_2 : (D + T).$$

Die Division der gleichstelligen Glieder dieser Proportionen liefert:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{E + T}{D + T}.$$

Nun ist, wie bereits früher gezeigt wurde:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{b_2}{b_1} \cdot \frac{E}{D};$$

setzt man diesen Wert in die vorangehende Gleichung und zieht

$E + T$ bzw. $D + T$ zu E_1 bzw. D_1 zusammen, so resultiert schließlich:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{b_2 E \cdot E_1}{b_1 D \cdot D_1},$$

und für $b_1 = b_2$

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{E \cdot E_1}{D \cdot D_1},$$

d. h. die Abbildungen einer Tiefenstrecke verhalten sich bei Standpunktänderung in diesem vereinfachten Fall verkehrt wie die Produkte der von den bezüglichen Projektionszentren zu den Streckenendpunkten reichenden Entfernungen. Gleich weit entfernte und gleich lange Tiefenstrecken haben somit bei den Doppelaufnahmen ein konstantes Verhältnis ihrer Abbildungen.

Neben den perspektivischen Veränderungen, die den Bildern parallel oder normal zur Bildebene stehenden Strecken zukommen, interessierten in den Bildern weiter noch die Fluchtpunktswanderung und Neigungswinkeländerung von Geraden, die zu der Bildebene geneigt sind. Bekanntlich sind es vorwiegend diese, insbesondere bei horizontaler Lage, welche die Wirkung der Perspektive in erster Linie bestimmen. Figur 3 läßt das hier Wissenswerte leicht erkennen. Der Fluchtpunkt einer in der Figurenebene gelegenen oder zu ihr parallelen Gerade g wird im Schnitt F_1 bzw. F_2 der durch die Objektivzentren C_1 und C_2 gezogenen Parallelen mit der Bildebene 1 bzw. 2 erhalten. Die Fluchtpunktswanderung infolge Annäherung des Apparates kann mathematisch festgelegt werden, wenn der Neigungswinkel α der Raumgeraden gegen die optische Achse bekannt ist.

Figur 3 liefert: $\varrho_1 = b_1 \operatorname{tg} \alpha$ und $\varrho_2 = b_2 \operatorname{tg} \alpha$. Die für die Fluchtpunktswanderung charakteristische Polarparallaxe ist sonach $v_f = \varrho_2 - \varrho_1 = (b_2 - b_1) \operatorname{tg} \alpha$, oder mit Heranziehung der Abmessung ϱ_1 des ersten Bildes

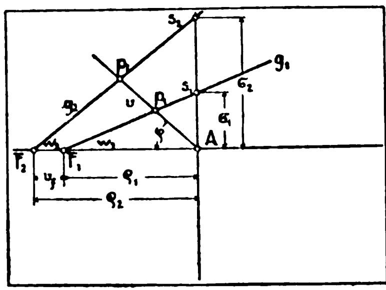
$$v_f = \frac{b_2 - b_1}{b_1} \cdot \varrho_1 = \left(\frac{b_2}{b_1} - 1\right) \varrho_1 = k \cdot \varrho_1.$$

Kennt man also die bei den Aufnahmen verwendeten Bildweiten b_1 und b_2 und die durch ϱ_1 festgelegte Lage des Fluchtpnnktes bei der ersten Aufnahme 1, so ist die Lage des Fluchtpunktes für die Aufnahme 2 im vorhinein nach der letzten Formel berechenbar. Sie besagt, daß die Fluchtpunktsverschiebung den ursprünglichen Abständen der Fluchtpunkte vom Bildhauptpunkt bei Apparatannäherung proportional ist.

Für den wichtigen Sonderfall $b_1 = b_2 = f$ ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß $v_f = 0$ ist, d. h. die Fluchtpunkte von

Geraden bleiben bei der Standpunktveränderung bezüglich ihrer Lage unverändert, eine Erkenntnis, die auch der unmittelbaren Anschauung entspringt.

Neben der allfälligen Fluchtpunktswanderung ist, wie bereits bemerkt, die Neigungswinkeländerung von Geraden, die bei den in Rede stehenden Doppelaufnahmen auftritt, für die Bildperspektive charakteristisch. Wir nehmen (was keine Einschränkung der einschlägigen Theorie bedeutet) die zur optischen Achse unter dem Neigungswinkel α geneigte Gerade oder eine zu ihr Parallele als horizontal an, eine Annahme, die für die Architekturphotographie besondere Wichtigkeit besitzt. Für den allgemeinen Fall verschiedener Bildweiten würden die bei der Doppelaufnahme ge-



Figur 6.

wonnenen Bilder derartiger Geraden beispielsweise die in Figur 6 wiedergegebene Ansicht bieten, wenn die Abbildungen im Sinne der gemachten Ausführungen übereinander gelegt werden. Die Neigungen w_1 bzw. w_2 der Bilder g_1 und g_2 der Raumgeraden zur Bildhorizontalen sind durch die Lage der Fluchtpunkte F_1 bzw. F_2 und die irgendwelcher identischer Punkte von g_1 und g_2, zum Beispiel p_1 und p_2 (die auf dem durch A gehenden, unter dem Winkel φ geneigten Polstrahl liegen müssen), bestimmt; denn er ist, wie aus Figur 6 hervorgeht:

$$\operatorname{tg} w_1 = \frac{r_1 \sin \varphi}{\varrho_1 - r_1 \cos \varphi}, \quad \operatorname{tg} w_2 = \frac{r_2 \sin \varphi}{\varrho_2 - r_2 \cos \varphi}.$$

In diesen Formeln wären r_2 und ϱ_2 entsprechend der Theorie der Polarparallaxen nach den früher angegebenen Formeln einzusetzen.

Eine Vereinfachung dieser Formeln tritt dann ein, wenn neben den Abschnitten ϱ_1 bzw. ϱ_2 jene auf der Hauptvertikalen σ_1 bzw. σ_2 eingeführt werden.

Es ist

$$\operatorname{tg} w_1 = \frac{\sigma_1}{\varrho_1}, \quad \operatorname{tg} w_2 = \frac{\sigma_2}{\varrho_2}.$$

Drückt man σ_2 und $\operatorname{tg} w_2$ durch die Abmessungen σ_1 und ϱ_1 sowie die Entfernungen D bzw. E (im Sinne der Figur 3) des die Abbildungen s_1 und s_2 liefernden Raumpunktes S aus, so erhält man, da

$$\varrho_1 : \varrho_2 = b_1 : b_2 \quad \text{und} \quad \sigma_2 = \frac{E\, b_2}{D\, b_1} \cdot \sigma_1 \ \text{ist,}$$

$$\operatorname{tg} w_2 = \frac{E \cdot \sigma_1}{D \cdot \varrho_1} = \frac{E}{D} \cdot \operatorname{tg} w_1,$$

ein Wert, der von den Bildweiten unabhängig ist.

Für eine meßtechnische Verwertung von im Sinne der unter II behandelten Aufnahmsanordnung hergestellten Doppelaufnahmen ist maßgebend, daß durch eines von den erhaltenen Bildern (und zwar am geeignetsten durch das dem Objekt nähere) die Richtung der nach den Raumpunkten zielenden Strahlen bestimmt ist, während das zweite Bild im Vergleich mit jenem die Elemente für die graphische bzw. rechnerische Bestimmung der Entfernung und der Höhe desselben bietet.

Läßt die Theorie der Polarparallaxen eine Festlegung der Bildpunkte in Polarkoordinaten als vorteilhaft erscheinen, so empfiehlt es sich — aus später zu erörternden Gründen — die für Messungszwecke übliche Adjustierung der Bilder durch Angabe der durch den Schnittpunkt der optischen Achse mit der Bildebene gehenden Haupthorizontalen und Hauptvertikalen beizubehalten. Der Haupthorizontalen kann neben der Rolle der Abszissenachse gleichzeitig jene der Polarachse zugeteilt werden.

Die Richtungsbestimmung erfolgt nach den in der Photogrammetrie verwendeten Methoden, wobei zu beachten ist, daß hier, bei Festlegung der Bildpunkte durch Polarkoordinaten (Polarwinkel und Radiusvektor) auch der Raumpunkt in gleicher Weise fixiert ist, der Richtungswinkel also durch den Winkel des zu dem Raumpunkt zielenden Strahles mit der optischen Achse definiert ist. Für die Bestimmung der Entfernung und Höhe des Raumpunktes bzw. des Abstandes desselben von der optischen Achse dienen die an früherer Stelle abgeleiteten Formeln. Es ist (mit Beziehung auf Figur 3):

$$D = \frac{r_1\, B \cdot b_2}{r_2\, b_1 - r_1\, b_2} \ \text{bzw.}\ E = \frac{r_2\, B \cdot b_1}{r_2\, b_1 - r_1\, b_2}$$

und

$$H = \frac{r_1\, r_2\, B}{r_2\, b_1 - r_1\, b_2},$$

also Größen, die bei bekannter Basis B, den Bildweiten b_1 und b_2 und den Bildpunktabständen r_1 und r_2 berechenbar sind.

Die Formeln gewinnen wesentlich an Einfachheit, wenn $b_1 = b_2 = f$ wird. Für diesen Sonderfall ergibt sich:

$$D = \frac{B \cdot r_1}{v} \text{ bzw. } E = \frac{B \cdot r_2}{v}$$

und

$$H = \frac{B \cdot r_1 \cdot r_2}{f \cdot v} = k \frac{r_1 \cdot r_2}{v},$$

wenn $v = r_2 - r_1$ ist.

Die Werte D (bzw. E) und H legen den Punkt im Raume fest, wenn noch der Polarwinkel des den Abbildungen des Raumpunktes zugehörigen Polstrahles bekannt ist. Für die Praxis dürfte es empfehlenswerter sein, nur die Entfernung D (E) mit Benutzung der vorstehenden Formeln auszuwerten, Lage und Höhe aber mit Benutzung der rechtwinkligen Koordinaten der Bildpunkte festzulegen, wie es also in der Photogrammetrie allgemein Brauch ist.

Von den in den Formeln enthaltenden Größen beeinflußt die als Polarparallaxe (v) bezeichnete wesentlich die Güte des Resultates; sie muß mit großer Schärfe bestimmt werden, wenn befriedigende Schlußwerte erhalten werden sollen. —

Die Stereoskopie liefert ein vorzügliches Verfahren, Polarparallaxen sehr genau zu bestimmen. Über den Messungsvorgang sei auf die eingangs erwähnte Abhandlung des Verfassers (Phot. Korrespondenz 1919, S. 317) hingewiesen. Findet die Rekonstruktion der Raumpunkte auf graphischem Wege statt, so zeigt Figur 3, daß die dieselben bestimmenden Strahlen (in der Figur C_1 P und C_2 P) im allgemeinen spitzwinklige (schleifende) Schnitte liefern. Eine Verschärfung der Konstruktion könnte in der Weise erfolgen, daß der Raumpunkt (P) aus dem Standpunkt C_1 und einem ideellen, auf der optischen Achse in einer Entfernung $E + D$ von C_1 gelegenen Standpunkt, bei spiegelsymmetrischer Apparataufstellung zu C_2, mit der durch den jeweiligen Raumpunkt normal zur optischen Achse gelegt gedachten Symmetrieebene aufgenommen erscheint. Die so entstehende ideelle, für jeden Raumpunkt veränderliche Basis ergäbe sich (für $b_1 = b_2$) aus:

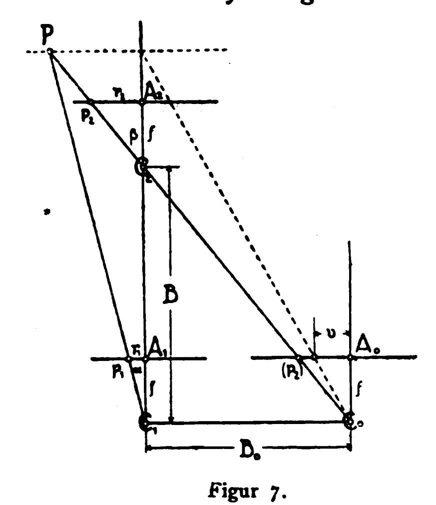
$$B_0 = E + D = \frac{B(r_1 + r_2)}{v}.$$

Kenner der photogrammetrischen Methoden werden in den dieser Studie zugrunde liegenden Doppelstandpunktaufnahmen jenen Grenzfall vorliegend erkennen, der sich für die Stereophotogrammetrie bei um 90° verschwenkten Achsen und gleich hoch gelegenen Standpunkten ergeben würde.

Jene Doppelstandpunktmethode läßt sich aber auch auf den Normalfall der Stereophotogrammetrie (optische Achsen normal zur Basis) zurückführen, wie Figur 7 für den Fall $b_1 = b_2 = f$ zeigt. Hierbei ist angenommen, daß die identischen Bildpunkte um die optische Achse in die Zeichenebene gedreht sind (also eine Lage, welche behufs stereoskopischer Messung der Polarparallaxen notwendig ist). Die ideelle, je nach der Lage des Raumpunktes elastisch zu denkende Basis B_0 der Stereoaufnahme ergibt sich aus:

$$B_0 = B \operatorname{tg} \beta = B \frac{r_2}{f} = C r_2,$$

d. h. diese ideelle Basis ist den jeweiligen Polabständen der Bild-

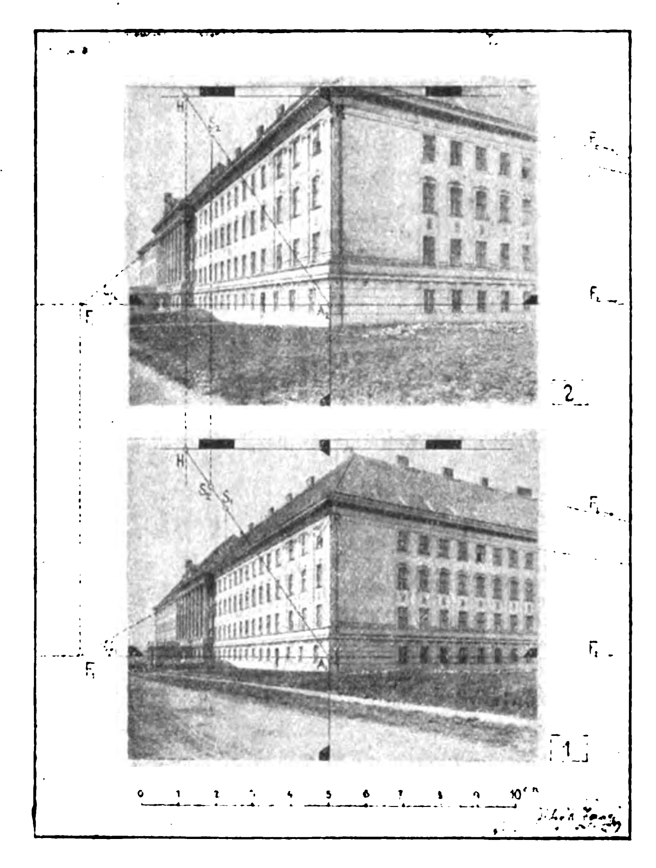


Figur 7.

punkte in der dem Objekt näheren Aufnahme proportional, mit $C = \frac{B}{f}$ als Proportionalitätsfaktor.

Bezüglich der Verwertungsmöglichkeit der vorstehend angedeuteten Messungsmethode, die man in Anbetracht der den erhaltenen Bildern zukommenden Eigentümlichkeit als „Polarphotogrammetrie" bezeichnen könnte, sei bemerkt, daß das Anwendungsgebiet mit Rücksicht auf die Besonderheit der Aufnahmsanordnung eine beschränkte sein wird. Für die Fernvermessung (Geländeaufnahmen u. dgl.) wird dieses Verfahren im allgemeinen keine Eignung besitzen; die demselben verwandte stereophotogrammetrische Methode ist, was Einfachheit und Leistungsfähigkeit anbelangt, wohl außerordentlich überlegen. Günstiger steht es mit der meßtechnischen Verwertung von Bildern, die in angegebener Weise erhalten, relativ nahe gelegenen Objekten angehören. Sie werden das Verwertungs-

material für die in Rede stehende Vermessungsmethode abgeben und die Architekturphotographie sowie die an einen Aufnahmsraum gebundene Nahphotographie werden die in Betracht kommenden Aufnahmsgebiete sein, welche aus der in der Richtung der optischen Achse erfolgenden Basisentwicklung Nutzen ziehen können. Die



Figur 8.

Erzielung gleich hoher Objektivhorizonte wird im allgemeinen bei einigermaßen horizontalem Boden keine Schwierigkeiten machen. Bezüglich der Polar-Nahphotogrammetrie wäre anzuführen, daß es nicht notwendig ist, den photographischen Apparat in der besprochenen Weise nach erfolgter Erstaufnahme zu verstellen, sondern daß man dem Objekt eine Verschiebung normal zur Bildebene um ein Maß erteilen kann, welche der Basis unserer Arbeitsmethode gleichzuhalten ist. Eine hierfür notwendige Verschiebungsvorrich-

tung kann mit einfachen Mitteln und mit genügender Präzision leicht hergestellt werden.

Daß bei Zimmeraufnahmen (oder Nachtaufnahmen) die beiden Abbildungen auf eine Platte gemacht werden können, sei der Vollständigkeit wegen erwähnt.

Zum Schlusse möge zur Illustration der vorliegenden Ergebnisse für Perspektive und Meßtechnik ein praktisches Beispiel vorgeführt werden.

In Figur 8 liegt ein Bilderpaar vor, das durch Aufnahmen von verschiedenen Standpunkten in der besprochenen Anordnung mit einem Photogrammeter (Hugershoff-Heyde), $f = 120$ mm, hergestellt wurde.

Zunächst ist ersichtlich, daß die Fluchtpunkte F_1 und F_2 der aufeinander senkrecht stehenden, horizontalen Gebäudelinien in den beiden untereinander angeordneten, bezüglich der Bildhauptvertikalen sich deckenden Bilder von den Bildhauptpunkten A_1 und A_2 gleichen Abstand haben. Die Polarparallaxe muß (für einen unendlich fernen Punkt), da $b_1 = b_2$ ist, gleich null sein, wie Anschauung (Figur 3) und Formel ergaben. Bei einer Annäherung des Apparates an das Aufnahmsobjekt werden sich also die Bilder obengenannter Linien um F_1 und F_2 als Festpunkte drehen. Die Winkel gegen den Horizont nehmen dabei im Sinne der gemachten Ausführungen zu. Jeder Punkt der Aufnahme 2 erscheint weiter gegen die identischen Bildpunkte der Aufnahme 1 um die jeweilige Polarparallaxe (v) verschoben, was für die Spitze des einen Blitzableiters in der Figur besonders angedeutet ist. — Für den mit P bezeichneten Punkt der dem Beschauer zugewendeten lotrechten Gebäudekante (auf welche die optische Achse der beiden Aufnahmen orientiert wurde) und welche von den Endpunkten der Standlinie $B = 13{,}34$ m die bezüglichen Entfernungen $E = 46{,}37$ m und $D = 33{,}03$ m hatte, ergaben die mit einem Prismenmaßstab (im ungetonten Bilde) abgenommenen Polabstände $r_1 = 3{,}85$ cm, $r_2 = 5{,}40$ cm. Nach den entwickelten Formeln ergibt sich die Polarparallaxe v des Punktes P aus

$$v = \frac{3{,}85 \cdot 1334}{3303} \doteq 1{,}55 \text{ cm} \quad \text{oder aus} \quad v = \frac{5{,}40 \cdot 1334}{4637} \doteq 1{,}55 \text{ cm}.$$

(Probe $r_2 - r_1 = 5{,}40 - 3{,}85 = 1{,}55$.)

Für die Abstände der Fluchtpunkte F_1 und F_2 vom Hauptpunkt erhielt man:

$$\varrho_l = 6{,}50 \text{ cm} \quad \text{und} \quad \varrho_r = 22{,}15 \text{ cm},$$

hieraus

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{6,50}{12} = 0,542, \quad \alpha \doteq 28^0\,27',$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{22,15}{12} = 1,846, \quad \beta \doteq 61^0\,33',$$

also die Winkel, welche die senkrecht aufeinander stehenden Gebäudelinien mit der optischen Achse einschließen. Probe: $\alpha + \beta = 90^0$.

$$\operatorname{tg} w_1 = \frac{3,85}{6,50} = 0,592, \quad w_1 \doteq 30^0\,38',$$

$$\operatorname{tg} w_2 = \frac{5,40}{6,50} = 0,831, \quad w_2 \doteq 39^0\,44'.$$

$\sphericalangle\, w_2$ ergibt sich, im Sinne der an früherer Stelle gemachten Ableitungen auch aus:

$$\operatorname{tg} w_2 = \frac{4637 \cdot 3,85}{3303 \cdot 6,50} = \frac{4637}{3303} \operatorname{tg} w_1 = 0,831.$$

In gleicher Weise wäre die Rechnung für die nach F_2 zielende Gerade PF_2 durchzuführen.

Vom Standpunkt der photographischen Messung wäre das vorstehende Zahlenbeispiel in der Weise abzuändern, daß für die Lagenbestimmung des Raumpunktes P die Basis $B = 1334$ cm sowie die Polabstände der Abbildungen des Raumpunktes $r_1 = 3,85$ cm, $r_2 = 5,40$ cm, mithin $v = r_2 - r_1 = 1,55$ cm als bekannt anzusehen sind, wodurch sich die Werte für $D(E)$ und H ergeben würden.

Für den Raumpunkt S (die Spitze eines Blitzableiters), dessen Bilder die Hauptpunktabstände $r_1' = 4,85$ cm und $r_2' = 5,55$ cm besitzen, ergeben sich durch Einsetzung in die bezüglichen Formeln:

$$D' = \frac{1334 \cdot 4,85}{0,70} \doteq 92,43 \text{ m}, \quad E' = \frac{1334 \cdot 5,55}{0,70} \doteq 105,77 \text{ m},$$

$$H' = \frac{1334 \cdot 4,85 \cdot 5,55}{12,00 \cdot 0,70} \doteq 42,75 \text{ m}.$$

Da der $\sphericalangle\, \varphi$ des Polstrahles nach den Bildern s_1 und s_2 zur Horizontalen ($55^0\,24'$) meßbar ist, so sind alle Elemente gegeben, welche den Raumpunkt S festlegen.

(Eingegangen am 30. Juli 1920.)

Die Durchlässigkeit einiger gelber Farbstoffe für ultraviolettes Licht.

Von

Felix Stumpf.

Mit 7 Figuren im Text.

Die Aufgabe, einen Stoff zu finden, der das sichtbare Licht absorbiert, dagegen möglichst kurzwellige Strahlen des Ultraviolett durchläßt, ist häufig bearbeitet worden, mit der Absicht, ein bestmöglichstes Ultraviolettfilter zu konstruieren. In dieser Zeitschrift wurden kürzlich einige Resultate dieser Bemühungen von A. Miethe und E. Stenger[1]) veröffentlicht, auf welche Arbeit auch für nähere Literaturangaben verwiesen sei. Miethe und Stenger fanden, daß einige gelbe Farbstoffe von Blau bis ins Ultraviolett hinein stark absorbieren, daß sich aber bei manchen Stoffen im tieferen Ultraviolett ein Gebiet ziemlich großer Durchlässigkeit anschließt. Von Plotnikow und Peskoff[2]) ist ferner als ein solches Filter eine Kombination von Chlor- und Bromdämpfen empfohlen worden, welche bei $\lambda = 240—250\ \mu\mu$ ein Durchlässigkeitsgebiet hat.

Im folgenden werden nun Untersuchungen an einer größeren Anzahl gelber Farbstoffe mitgeteilt, die aus verschiedenen Gruppen chemischer Zusammensetzung entnommen sind. Eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Absorptionsspektra von der chemischen Zusammensetzung hat sich bei diesen Farbstoffen nicht gezeigt. Die Substanzen wurden nach dem Katalog von Schulz und Julius ausgewählt und von dem technisch-chemischen Institut der Charlottenburger technischen Hochschule in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Zunächst wurde ein qualitativer Überblick gewonnen, indem mit einem Quarzspektrographen auf farbenempfindlichen Hauff-Flavinplatten die Absorptionsspektren aufgenommen wurden. Als Lichtquelle diente ein Eisenbogen. Die Ergebnisse dieser Aufnahmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Hier sind in der ersten Spalte die Gruppen nach der Einteilung von Schulz und Julius angegeben, die zweite enthält den Namen der Farbstoffe, die dritte

---

[1]) A. Miethe und E. Stenger. Zeitschr. f. wiss. Phot. **19.** 57—68. 1919.

[2]) N. v. Peskoff, Zeitschr. f. wiss. Phot. **18.** 235. 191

Tabelle 1.

Farbstoffgruppe	Name	Kon-zentration	Durchlässigkeitsgebiet	
			vom Sichtbaren bis:	im Ultravioletten
Nitrofarbstoffe	Picrinsäure	20	430	320—270
	Naphtholgelb S	10	500	370—270
Stilbenfarbstoffe	Stilbengelb G	10	540	400—270
Pyrazolonfarbstoffe	Flavazin L	5	510	330—290
	Xylengelb 3 G	5	550	400—275
	Dianilgelb 3 G	10	440	360—255
	„ 2 R	10	540	400—290
Azofarbstoffe	Beizengelb 2 GT	10	380	315—300
	Metanilgelb extra	10	540	370—325
	„ „	20	530	400—300
	Baumwollgelb G	5	500	330—290
	Alkaligelb R	20	270	—
	Kresotingelb G	10	270	—
	Naphtolorange	10	500	405—300
	Mandarin G extra	10	500	380—320
	Citronengelb	10	450	400—290
Auramine	Auramin	5	430	330—270
Xanthonfarbstoffe	Uranin	2	540	430—340
Acridinfarbstoffe	Acridingoldgelb	10	450	370—270
	Euchrysin GG	2	510	360—330
	„ „	5	490	390—300
	Euchrysin GD	10	510	420—300
	Chrysanilin nitric.	10	490	390—290
Chinolinfarbstoffe	Chinolingelb O extra	5	470	390—320
Thiobenzyl	Primulin	5	420	—
Azine	Flavindulin O	10	500	400—340
Schwefelfarbstoffe	Kryogengelb R	2	350	—

die Konzentration, wobei die Zahlen je Tausend Gramm destilliertes Wasser auf 1 Gramm Farbstoff bedeuten. Die erste Spalte unter „Durchlässigkeitsgebiet" enthält die Wellenlänge in $\mu\mu$, bis zu welcher vom Grün nach dem Ultraviolett zu das erste Durchlässigkeitsgebiet reicht. Das einem Gebiet starker Absorption sich anschließende zweite Durchlässigkeitsgebiet liegt zwischen den in der letzten Spalte angegebenen Wellenlängen. Man erkennt, in wie hohem Maße die spektrale Verteilung der Absorption schwankt. Eine gesetzmäßige Abhängigkeit des ultravioletten Durchlässigkeitsgebietes von der chemischen Zusammensetzung der Stoffe ist jedoch nicht zu erkennen. Als besonders geeignet für den oben genannten Zweck eines Ultraviolettfilters erscheinen: Tartrazin, Flavazin L, Baumwollgelb, Auramin, Acridingoldgelb, welche Durchlässigkeitsgebiete zwischen 350 und 300 $\mu\mu$ haben. Da man durch Anwendung von Reproduktions- oder besser Diapositivplatten an Stelle der hier verwendeten farbenempfindlichen Platten die Wir-

kung des sichtbaren Lichtes unterdrücken kann, so stellen diese Farbstoffe geeignete Ultraviolettfilter dar. Eine Auswahl obiger Farbstoffe wurde daher einer quantitativen Messung unterzogen, wobei die physikalische Absorptionskonstante in dem ultravioletten Wellenlängengebiet photometrisch ermittelt wurde.

Da sich die photographische Photometrie auf die Vergleichung der durch die zu messenden Lichtintensitäten auf der Platte hervorgebrachten Schwärzungen stützt, hat man die von Schwarzschild hierfür gegebene Theorie zu benutzen. Bezeichnet man mit S die entwickelte, mit s die latente Schwärzung, mit J die Lichtintensität und mit t die Expositionszeit, so ist:

$$S = f(s) = f(J \cdot t^p).$$

Die Schwarzschildsche Konstante p hatte für die benutzten Hauff-Flavinplatten den Wert 0,8. Die Funktion f ist bestimmt durch die Art der Entwicklung, durch welche die latente in die schließliche Schwärzung übergeführt wird. Diese ist nur für Aufnahmen, welche auf ein- und derselben Platte liegen und somit gleichzeitig entwickelt werden, als konstant anzusehen.

Es wurde nun ein Trog für die Farblösung mit planparallelen Quarzwänden unmittelbar vor den Kollimatorspalt des Quarzspektrographen gestellt. Der Spalt wurde in natürlicher Größe auf der Platte durch den Spektrographen abgebildet. Er war 6 mm hoch; der Trog bedeckte jedoch nur 2 mm davon. Die anderen 4 mm wurden stufenweise exponiert, die erste Stufe 1 Sek., die zweite 2 Sek., die dritte 5 Sek., die vierte 15 Sek. Die von der Farblösung bedeckte Stufe wurde 15 Sek. belichtet. So hat man auf jeder Platte neben dem Absorptionsspektrum eine Schwärzungsskala für jede Farbe. Mit einem Hartmannschen Photometer wurden für die in Betracht kommenden Farben die Schwärzungen ausgemessen und durch Interpolation die Zeit ermittelt, welche man die nicht durch das absorbierende Medium geschwächte Intensität J_0 hätte einwirken lassen müssen, um die gleiche Schwärzung zu erzielen, wie mit der durch den Farbstoff hindurchgegangenen Intensität J_a bei einer Expositionszeit von 15 Sek.

Es ist also:

$$S_a = f(J_a t_a^p) = S_i = f(J_0 t_i^p),$$

wenn mit dem Index a die auf das Absorptionsspektrum, mit i die

auf die interpolierte Schwärzung bezüglichen Größen bezeichnet werden. Aus obigem folgt:

$$\frac{J_a}{J_0} = \left(\frac{t_i}{t_a}\right)^p = \left(\frac{t_i}{15''}\right)^p.$$

Aus dem so gewonnenen Verhältnis J_a/J_0 findet man den Absorptionsindex $n\varkappa$ nach der Gleichung:

$$J_a = J_0 e^{-\frac{2\pi}{\lambda} n\varkappa \cdot d},$$

wo d die Schichtdicke der Farbstofflösung bedeutet. In den folgenden Figuren setzen wir

$$\frac{2\pi n\varkappa}{\lambda} = k.$$

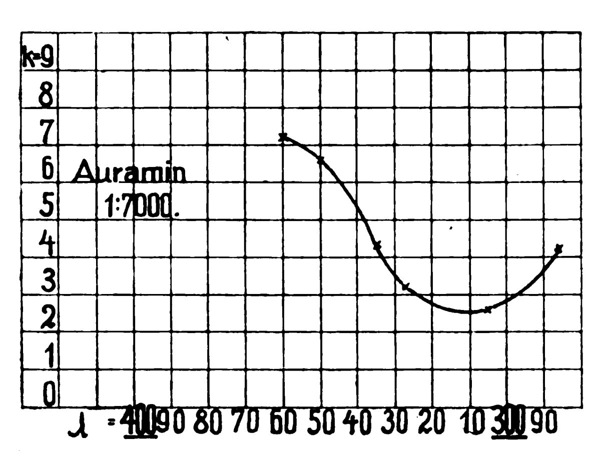


Fig. 1.

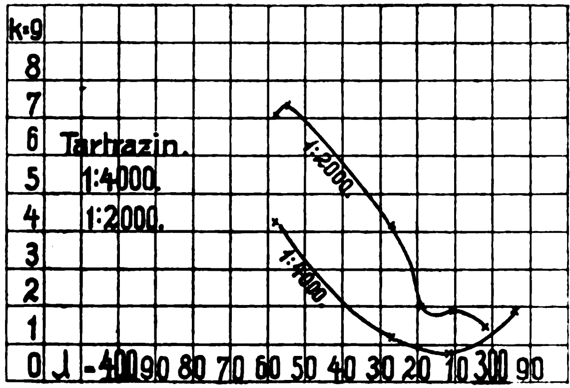


Fig. 2.

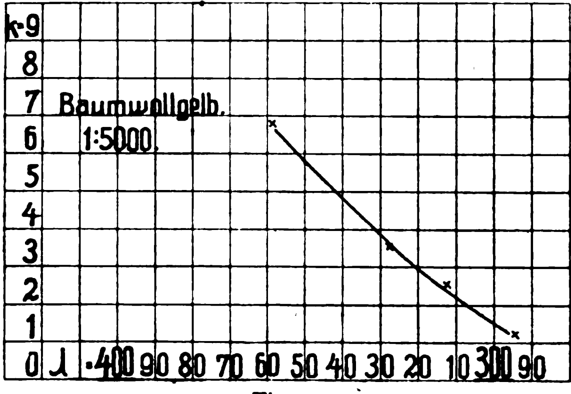


Fig. 3.

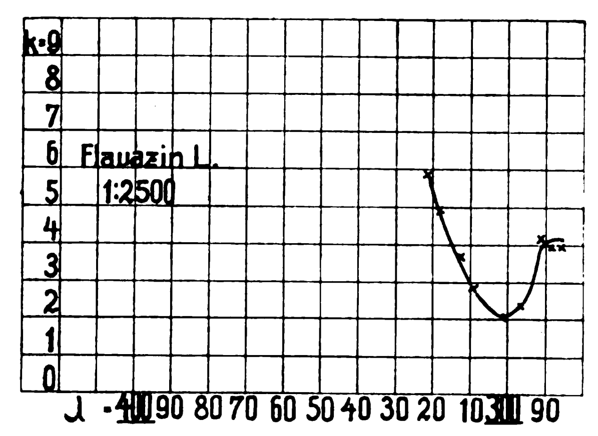


Fig. 4.

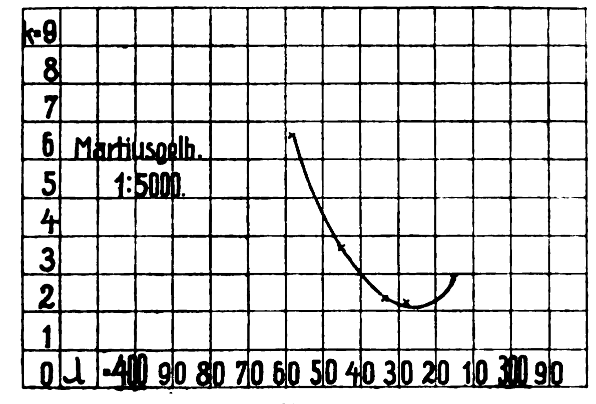


Fig. 5.

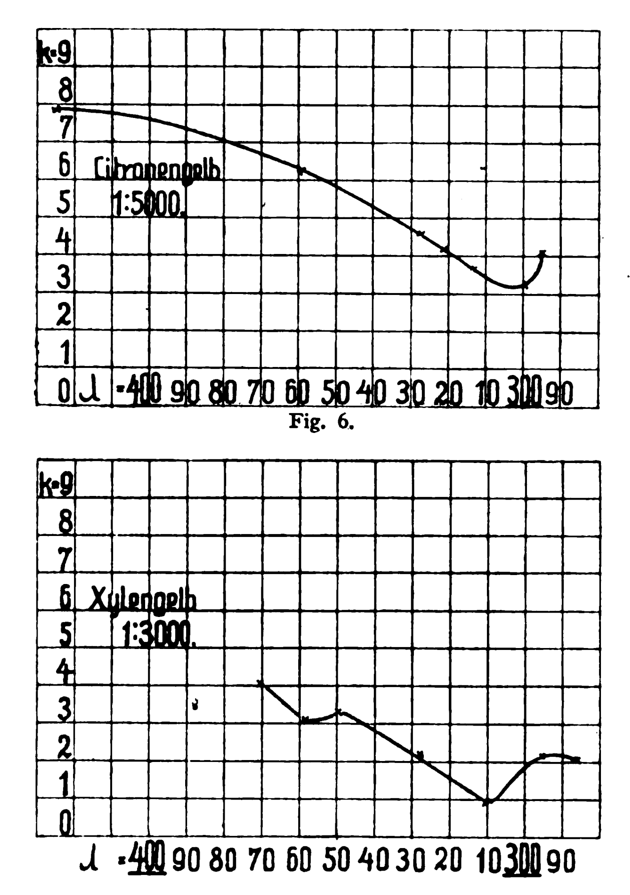


Fig. 6.

Fig. 7.

Hat man verschiedene Konzentrationen beobachtet, so kann man nach dem Beerschen Gesetz, welches k proportional der Konzentration c setzt, die k aufeinander beziehen. So ist z. B. für Tartrazin in Figur 2 die Kurve für die Konzentration 1 : 2000 etwa doppelt so hoch wie die für 1 : 4000.

In den vorstehenden Figuren 1—7 sind die gefundenen Werte k für sieben Farbstoffe eingetragen. Das schärfste Durchlässigkeitsgebiet, welches zugleich am weitesten nach kurzen Wellen zu liegt, weist hiernach unzweifelhaft Flavazin L auf, welches für Filterzwecke demnach am besten ist.

(Eingegangen am 27. August 1920.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XX. Band. Heft 9 u. 10.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

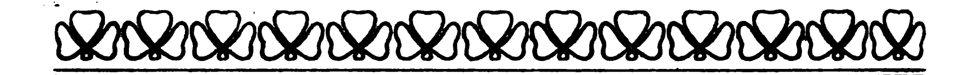


1921

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

*12 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes M. 40.—,
nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.*

Ausgegeben im März 1921.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Sophie Brendel-Wirminghaus, Der Poleffekt im Bogenspektrum des Mangans.
Hans Arens, Untersuchungen über Schwärzungskurven.
Chr. Winther, Über zwei eigentümliche Lumineszenzen.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XX. Band. 1921. Heft 9 u. 10.

Zur Entwicklungstheorie des latenten Bildes.

Von

M. Volmer.

Die Entwicklung des latenten Bildes einer photographischen Platte beruht auf der Tatsache, daß das belichtete Bromsilber, gegenüber dem unbelichteten, die Eigenschaft erhalten hat, in geeigneten Reduktionsflüssigkeiten in kurzer Zeit zu metallischem Silber reduziert zu werden.

Zur Erklärung des Vorgangs sind zwei Fragen zu beantworten:

1. Welche Veränderung ist mit dem Bromsilber beim Belichten erfolgt oder kurz, welches ist die Substanz des latenten Bildes?
2. Warum erfolgt die Reduktion des Bromsilbers an den so veränderten Stellen?

Auf die erste Frage geben die verschiedenen Theorien des latenten Bildes Antwort.

Diese stimmen zurzeit insoweit überein, als eine minimale chemische Zersetzung des Bromsilbers angenommen wird. Welcher Art die dabei entstandenen Produkte sind. ob metallisches Silber, Subhaloid, Adsorptionsverbindung von Silber in Bromsilber anzunehmen ist, ist trotz unzähliger Diskussionen noch unentschieden.[1])

Die zweite Frage wird beantwortet durch die Theorie der Entwicklung, die im Gegensatz zur Theorie des latenten Bildes wenig oder gar nicht umstritten wird.

Sie wurde zuerst von Ostwald[2]), dann im einzelnen von Abegg[3]) im Zusammenhang mit der Silberkeimtheorie des latenten Bildes ausgesprochen. Schaum[4]) zeigte bald darauf, daß man die

[1]) Siehe insbesondere Sheppard u. Mees, Untersuchungen über die Theorie des photographischen Prozesses. Deutsch von H. Weisz, Knapp, Halle 1912, S. 221.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 1. Aufl. 1893.

[3]) Arch. f. wiss. Photographie I. 1899. 15.

[4]) Arch. f. wiss. Photographie I. 1899. 139.

Silberkeimtheorie der Entwicklung annehmen kann, ohne die Subhaloidtheorie des latenten Bildes, die von ihm, von Eder, Luther, Carey-Lea u. a. vor der Silberkeimtheorie bevorzugt wurde, aufzugeben. Man braucht nur anzunehmen, daß das Subhaloid als instabile Substanz vom Entwickler schneller reduziert wird, beziehungsweise beim primären Fixieren unter Abscheidung von Silber zerfallen wird, so daß also stets Keime rechtzeitig entstehen.

Diese Silberkeimtheorie der Entwicklung ist seitdem wohl allgemein geworden.[1])

Sie besagt folgendes: Bei der Einwirkung der reduzierenden Entwicklerlösung auf das Bromsilber geht etwas Bromsilber in Lösung. Die Bromsilberlösung wird sofort reduziert und es entsteht eine Lösung von elementarem Silber, die infolge der sehr geringen Löslichkeit des Silbers bald übersättigt ist. Genau wie bei anderen übersättigten Lösungen wird eine Abscheidung da stattfinden, wo Kristallkeime vorhanden sind. Sind diese in genügender Zahl vorhanden, so wird an anderen Stellen die Konzentration der Silberlösung nicht den Grad erreichen, der zum spontanen Ausfallen erforderlich ist. Die belichteten Körner haben oder bilden Keime, daher setzt hier sofort die Abscheidung des Silbers ein.

Diese Erklärung hat das Bestechende, daß sie den besonderen Vorgang der Entwicklung als Einzelfall in eine allgemein bekannte Klasse von Naturvorgängen einreiht, nämlich in die Auslösungsvorgänge in übersättigten Gebilden, die Ostwald[2]) als 1. Klasse der verschiedenen Arten der Katalyse anführt.

Es soll zunächst auf einige Schwierigkeiten aufmerksam gemacht werden, die bei Annahme der Theorie auftreten. Faßt man die Reduktion des Bromsilbers vorläufig einmal versuchsweise als einseitig verlaufenden Vorgang auf, so ergibt sich folgendes. In 10 Minuten ist in einem der üblichen Entwickler z. B. Metolhydrochinon, ein normal belichtetes Korn ziemlich vollständig zu Silber reduziert. Findet der eigentliche Reduktionsvorgang bei unbelichteten Körnern ebenso schnell statt, so muß das Korn in der Zeit von 10 Minuten

---

[1]) Vergleiche hierzu Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie. — Ostwald, Allg. Chem. 3. II. — Eder, Handbuch der Photographie. — Sheppard u. Mees, l. c. usw.

[2]) Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 1901. 995. Über Katalyse. Leipzig 1902.

ebenfalls reduziert worden sein, nur ist das Silber in Lösung geblieben. Trotz der Diffusion dieser Silberlösung müßte sich an der Stelle doch eine Silberlösung von sehr hoher Konzentration ansammeln und das Bromsilberkorn verschwunden sein. Tatsächlich ist aber der unbelichtete Bromsilberkorn während der ganzen Zeit noch unverändert an seiner Stelle geblieben.

Um diesen Widerspruch zu vermeiden, muß man annehmen, daß der Reduktionsvorgang umkehrbar ist und daß er infolgedessen zum Stillstand kommt, sobald eine gewisse Konzentration des gelösten Silbers vorhanden ist.[1]) Die Umkehrung des Entwicklungsvorganges ist aber nur in einem Fall, nämlich bei dem Eisenoxalatentwickler experimentell bestätigt worden.[2]) Es ist von großem Interesse zu sehen, wie groß bei den üblichen Bedingungen die Silberkonzentration sein muß, damit Stillstand eintritt. Eine genaue Berechnung ist zwar zurzeit nicht möglich, jedoch genügen die von Sheppard und Mees angeführten Daten, um einen unteren Grenzwert der Silberkonzentration abzuschätzen.

Der Vorgang beim Entwickeln mit Ferrooxalat kann so formuliert werden[2]):

$$Ag^{\cdot} + Fe(C_2O_4)'' = Ag + Fe(C_2O_4)'.$$

Dann gilt

$$\frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [Fe(C_2O_4)'']}{[Ag] \cdot [Fe(B_2O_4)']} = K.$$

Zur Feststellung des Gleichgewichts wurde von Sheppard und Mees so verfahren, daß sie einerseits belichtete Bromsilberplatten in Lösungen verschiedener Zusammensetzung brachten und zusahen, ob die Platten entwickelt wurden oder nicht. Andererseits brachten sie entwickelte und fixierte, also nur metallisches Silber enthaltende Platten in die gleichen Lösungen und sahen zu, ob sie ausgebleicht wurden oder nicht. Dann konnten sie durch Einengen der Bedingungen die Gleichgewichtskonzentration der Stoffe ermitteln.

Bei diesen Versuchen war also die Konzentration des gelösten Silbers konstant und zwar gleich der Sättigungskonzentration über dem festen Silber. Die $Ag^{\cdot}$-Konzentration wurde variiert durch verschiedene Zusätze von KBr; sie ist dann einfach umgekehrt proportional der Br'-Konzentration.

---

[1]) Abegg, Eders Jahrbuch 1904, 65.

[2]) Sheppard u. Mees, l. c.

Die nachstehende Tabelle ist dem Buch von Sheppard und Mees entnommen (Tabelle 42).[1])

Volum in ccm	Mole $Fe(C_2O_4)''$	Mole $Fe(C_2O_4)'$	Mole Bromid	K	Bemerkungen
25	0,000036	0,000504	0,00255	700	+
25	0,000036	0,000525	0,00255	672	—
		Konstante zwischen 700 und 672.			
25	0,000036	0,00180	0,00101	650	—
25	0,000036	0,00130	0,00101	690	+
		Konstante zwischen 690 und 650.			
25	0,000036	0,00264	0,000505	674	—
25	0,000036	0,00258	0,000507	690	+
		Konstante zwischen 690 und 674.			

Darin bedeuten die beiden Horizontalreihen einer jeden Rubrik die Grenzwerte, bei denen einerseits Entwicklung, andererseits Ausbleichen ausblieb. Man sieht, daß die Methode erlaubt, von beiden Seiten den Gleichgewichtswerten sehr nahe zu kommen.

Wir greifen eine beliebige Zahlenreihe (3. Horizontalreihe) heraus, und setzen

$$K = \frac{[Fe(C_2O_4)'']}{[Fe(C_2O_4)'] \cdot [Br']} = \frac{36 \cdot 10^{-6} \cdot 25}{18 \cdot 10^{-4} \cdot 101 \cdot 10^{-5}} = 650 .$$

Bei einem Entwickler mit diesem KBr-Zusatz muß also

$$[Fe(C_2O_4)'] : [Fe(C_2O_4)''] = 1800 : 36 = 50 : 1$$

sein.

Das gilt für eine Ag-Konzentration, die der hierbei konstanten Sättigungskonzentration gleich ist, und wie üblich in die Konstante K hineingenommen worden ist. Schreiben wir die Gleichung in folgender Weise

$$K' = \frac{[Fe(C_2O_4)'']}{[Fe(C_2O_4)'] \cdot [Br'] \cdot [Ag]_S},$$

so bedeutet $[Ag]_S$ die Sättigungskonzentration des Silbers.

Nimmt man den Fall an, daß

$$[Fe(C_2O_4)''] : [Fe(C_2O_4)']$$

nicht gleich 1 : 50, sondern gleich 1 : 1 ist, so muß unter sonst gleichen Umständen

$$[Ag] = 50 [Ag]_S$$

sein.

[1]) Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß in der Tabelle 41 des Buches ein Fehler insofern vorhanden ist, als in einer der senkrechten Zahlenreihen durchweg das Komma um eine Stelle falsch steht, wie eine einfache Durchrechnung zeigt.

Die Silberlösung müßte also 50 fach übersättigt sein, bevor die Reaktion zum Stillstand kommt.

Tatsächlich ist aber bei einer frisch angesetzten Entwicklerlösung die $[Fe(C_2O_4)]'$-Konzentration zunächst sehr klein. Sie steigt während der Entwicklung und durch Aufnahme von Luftsauerstoff allmählich, dürfte aber in der Nähe unentwickelbarer oder richtiger unmerklich entwickelbarer Körner allerhöchstens 10% der $[Fe(C_2O_4)]''$, die in fast 2 fach normaler Lösung zur Anwendung kommt, erreichen. Dann müßte also die Ag-Lösung bereits 500 fach übersättigt sein. In der Praxis setzt man dem Eisenentwickler wenig oder gar kein KBr zu. Die Br'-Konzentration ist also zunächst gleich derjenigen der gesättigten AgBr-Lösung. Sie wächst während der Entwicklung in der Nähe entwickelbarer Körner, da das Brom des reduzierten AgBr als Ion in Lösung bleibt.

In der Umgebung nicht entwickelbarer Körner ist sie sicher viel kleiner als bei sich entwickelnden Körnern. Hier wird sie während der Entwicklungsperiode wachsen. Die Größenordnung dieser Konzentration läßt sich abschätzen aus dem Einfluß von Bromkalizusatz zu dem Entwickler.

Ein KBr-Gehalt von 0,01 n. verlängert die Entwicklungszeit bereits um das Mehrfache. Es kann deshalb die an den sich entwickelnden Körnern von selbst entstehende stationäre Br'-Konzentration nicht von höherer Größenordnung sein. An Körnern, die praktisch nicht entwickelbar sind, ist sie sicher viel kleiner. Setzen wir sie zur vorsichtigen Schätzung gleich diesem Wert von 0,01 n., so beträgt sie immer erst den 4. Teil der im obigen Beispiel vorhandenen, wodurch sich ein unter Grenzwert für die Ag-Gleichgewichtskonzentration bei normalen Bedingungen von 2000 $[Ag]_S$ ergeben würde.

Eine solch hohe Übersättigungsmöglichkeit ist wenig wahrscheinlich. Zwar haben Morse und Pierce[1]) aus Messungen an Liesegangschen Ringen für Silberchromat eine Grenze der metastabilen Lösung dieses Salzes bei 145 facher Übersättigung ermittelt. Jedoch ist, wie Berchtold[2]) gezeigt hat, beim Zustandekommen der Ringe die Löslichkeit des Silberchromats in Ammoniumbichromat von erheblicher Bedeutung. Sie ist von Morse und Pierce nicht berücksichtigt worden; danach ist also ihr Resultat hinfällig. Da wir tatsächlich nichts wissen über die Grenzen der Übersät-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **45**. 589. 1903.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **52**. 185. 1905.

tigungsmöglichkeit, kann man zurzeit (bis zur Erledigung weiterer Experimentaluntersuchungen) nicht behaupten, daß in diesem Fall die übliche Erklärung des Entwicklungsvorgangs unmöglich sei.

Zu dem obigen immerhin recht unwahrscheinlichen Befund kommen wir aber in dem einzigen Fall, wo der Prozeß tatsächlich umkehrbar ist. Bei den organischen Entwicklern ist Zusatz der Oxydationsprodukte des Entwicklers ohne Einfluß. Hier wird offenbar das primäre Produkt durch schnell verlaufende Folgereaktionen vernichtet und der Prozeß praktisch unumkehrbar. Schon 1892 hat Nernst[1]) darauf aufmerksam gemacht, daß die einfache Annahme der Umkehrbarkeit ohne experimentelle Stütze unzulässig ist. Dieser Nachweis ist bisher nicht erbracht worden.

Die Unvollkommenheit der Theorie liegt aber nicht nur in ihrer Begründung, sondern auch in ihrer Leistung. Eine Schwierigkeit liegt z. B. darin, die Entstehung der Keime im belichteten Korn zu erklären. Die Abeggsche Ansicht, daß das latente Bild aus metallischen Silberkeimen bestehe, ist allgemein verlassen worden.[2]) Nimmt man ein Subhaloid an, so erhebt sich die Frage, warum aus diesem gleich festes Silber sich abscheidet und nicht auch eine übersättigte Silberlösung entsteht, wie beim Bromsilber.

Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnis kann man nicht leicht etwas anderes annehmen, als daß durch Aufnahme von Lichtquanten die Veränderung des Bromsilberkorns an einzelnen diskreten Punkten auftritt, wobei an diesen Stellen andersartig gebundene Ag-Atome resultieren.[3]) Eine direkte Keimwirkung dieser Atome ist ebenso schwer anzunehmen, wie eine Keimentstehung bei der Benetzung durch den Entwickler.

So darf man wohl sagen, daß die Keimtheorie der Entwicklung weder gut fundiert ist, noch die Vorgänge selbst befriedigend erklären kann.

Im folgenden wird eine andere Auffassung des Entwicklungsvorgangs begründet.

---

[1]) Nernst, Jahrbuch der Chemie **II**. 47. 1892.

[2]) Siehe z. B. Sheppard u. Mees, l. c. — Eders Handbuch der Photographie. — Lüppo Cramer, Das latente Bild usw. — Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie usw.

[3]) Die Entstehung von freien Ag- und Br-Atomen ist nicht anzunehmen, da bereits Licht von $\lambda = 900\ \mu\mu$ ein latentes Bild geben kann, wobei das zur Verfügung stehende Energiequantum bei weitem nicht für den obigen Vorgang ausreicht.

Der Anstoß ergab sich aus den experimentellen Erfahrungen, die bei der Herstellung von chemischen Metallniederschlägen gesammelt wurden. Auch hierbei kann man in vielen Fällen eine „Keimwirkung" beobachten, eine Erleichterung der Abscheidung durch vorhandene Metallspuren. Bekannt und in der Spiegelindustrie angewandt wird die Tatsache, daß gleichmäßig starke Versilberung des Glases stets mit Sicherheit gelingt, wenn das Glas bereits einen sehr dünnen Silberhauch vorher erhalten hat. Die Silberausscheidung erfolgt schneller und die Menge des als Spiegel erhaltenen Silbers im Vergleich zu dem nie ganz zu vermeidenden Silber, welches sich pulverig im Innern der Lösung abscheidet, ist erheblich größer.

In einem ähnlichen, sogleich näher zu beschreibenden Fall zeigte sich nun einwandfrei, daß der Vorgang nicht auf Erleichterung der Abscheidung aus übersättigter Metallösung beruht, sondern auf einer katalytischen Einwirkung auf das Reduktionsmittel, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Reduktion beschleunigt wird.

Von diesem Spezialfall ausgehend, wurde dann versucht, den Mechanismus auf den im Wesen ganz ähnlichen Vorgang der Silberabscheidung in der photographischen Platte anzuwenden und festgestellt, daß in jedem Fall eine katalytische Wirkung des Silberteilchens auf das Reduktionsmittel vorhanden ist.

Neogi[1]) beschreibt eine Methode zur Herstellung von Kupferspiegeln, bei der Fehlingsche Lösung mit einem Zusatz von Formaldehyd verwandt wird. Um aus dieser Lösung den Spiegel abzuscheiden, wird eine Stelle des Glases ziemlich weit erhitzt, bis eine feine Kupferabscheidung eingetreten ist, dann bildet sich ohne weitere Erwärmung an dieser Stelle ein prächtiger Kupferspiegel.

Man könnte versucht sein, den Vorgang in Analogie zu der Keimtheorie zu erklären, indem man annimmt, es entstehe aus Fehlingscher Lösung und Formaldehyd zunächt eine Lösung von metallischem Kupfer, welches erst durch die Keime zur Abscheidung gebracht wird. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß die gemischten Lösungen in völliger Abwesenheit von Keimen wochenlang haltbar sind, ohne daß irgendeine Kupferabscheidung erfolgt. Während der ganzen Wartezeit hatte die Lösung ihre Farbe, die blaugrüne Farbe der Fehlingschen Lösung unverändert beibehalten zum

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 59. 213—215. 1908.

Zeichen, daß noch keine Reduktion erfolgt ist. Wenn dann Spuren von Kupfer hineingebracht werden, geht die ganze Abscheidung in $^1/_2$ bis 1 Stunde je nach der Konzentration der Lösung vor sich. Von den die Kupferabscheidungen ergebenden Teilvorgängen

Reduktion — Abscheidung

bestimmt der erstere die Zeit, in welcher der ganze Vorgang erfolgt. Es liegt also hier eine Beschleunigung des Reduktionsvorgangs durch das Kupfer vor. Der Beweis läßt sich in diesem Fall auch noch auf andere Weise erbringen. Ändert man die Zusammensetzung der Lösung in der Weise, daß man das Kupfersalz wegläßt, im übrigen aber nichts verändert, so erhält man wieder eine wochenlang haltbare Mischung. Bringt man nun eine Spur Kupfer hinzu, so tritt Wasserstoffentwicklung ein. Es ist dies der bereits von Löw[1]) beobachtete Prozeß, darin bestehend, daß Formaldehyd in Gegenwart von verdünntem Alkali das Wasser reduziert.

$$HCOH + KOH = HCOOK + H_2 .$$

Der Verkupferungsprozeß hängt demnach ursächlich zusammen mit der katalytischen Wirkung des Kupfers auf Formaldehyd, was übrigens bereits von Löw erkannt worden ist. Sind in der Lösung gleichzeitig Cu-Ionen von hinreichender Konzentration vorhanden, so werden zunächst diese entladen und erst, wenn das Kupfer nahezu vollständig abgeschieden ist, setzt die Wasserstoffentwicklung ein, ein Verlauf, der regelmäßig beim Herstellen von Cu-Spiegeln beobachtet werden kann.

An Stelle der Cu-Keime können Gold-, Platin- und Palladiumspuren treten. Alle diese Metalle haben die katalytische Wirkung auf alkalische Formaldehydlösung, die sich in Wasserstoffentwicklung oder in Gegenwart von Metallabscheidung zeigt.

Die primäre Reaktion ist vermutlich stets

$$HCOH + OH' = HCOO' + H_2 ,$$

die nur merklich vor sich geht bei Anwesenheit gewisser Metalle. Einzelheiten über die katalytische Wirkung verschiedener Metalle, sowie über Giftwirkung sollen gelegentlich anderwärts mitgeteilt werden.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß die Metallabscheidung aus ihren Salzen durch Reduktionsmittel z. B. also auch die Ent-

[1]) Löw, Ber. **20**. 144a. 1887.

wicklung der Platte stets in ähnlicher Weise, wie in diesem Fall verläuft, d. h., daß stets eine katalytische Beschleunigung des chemischen Vorganges durch das Metall vorliegt.

Wenn diese Annahme richtig ist, so ist zu vermuten, daß die beschleunigende Wirkung auch in Abwesenheit des Metallsalzes sich zeigen wird wie im obigen Fall. Bei den photographischen Entwicklern handelt es sich durchweg um schwache Reduktionsmittel, die nicht imstande sind, H_2 zu entwickeln. Dagegen müßte die Beschleunigung bei ihrer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft sich zeigen.

Der Versuch bestätigte diese Erwartung.

Geeignetes Silber erhält man leicht durch Fällung aus $AgNO_3$-Lösung mit Formaldehyd und Natronlauge. Man wäscht gut aus, zunächst unter Zusatz von wenig NaOH, um die Reste des Formaldehyds zu zerstören. Das erhaltene Silber ist grobkörnig und setzt sich nach dem Umschütteln in einigen Sekunden restlos ab. Es wurde unter Wasser gelassen, damit nicht etwaige Sauerstoffaufnahme die Resultate beeinflussen konnte.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß etwa 0,02 g der Entwicklersubstanz in 10 ccm n-Na_2CO_3 gelöst wurden. Bei Amidol wurde nur Wasser genommen, da die Oxydation in alkalischer Lösung zu schnell verläuft. Die Lösung wurde auf 2 gleiche Reagenzgläser verteilt, von denen das eine etwa 0,5 g Silber enthielt. Dann wurde durch die Flüssigkeit ein konstanter Luftstrom geblasen und die Zahl der Sekunden notiert, die in den beiden Fällen zu etwa der gleichen Färbung führten.

	Brenzkatechin	Metol	Hydrochinon	Glycin	Rodinal	Amidol	Eikonogen
Mit Silber . .	60″	30″	40″	30″	20″	30″	30″
Ohne Silber .	160″	60″	100″	80″	120″	140″	60″

Die Zahlen sollen nur eine ungefähre Vorstellung von der Größe der Wirkung geben. Eisenoxalatentwickler ließ sich nicht in dieser Weise untersuchen, da er keine deutliche Farbreaktion gibt. Bei einigen der angeführten Substanzen, z. B. Metol, waren erhebliche Farbverschiedenheiten vorhanden, zum Zeichen, daß die Reaktion mit Silber einen anderen Weg geht als ohne Silber. Die größte Wirkung zeigte sich bei Rodinal (p-Amidophenol), so daß diese Substanz sich zur Demonstration der Erscheinung am besten eignet,

wobei man das Einleiten der Luft durch einfaches Schütteln der Gläschen ersetzen kann. Um den Einwand auszuschalten, daß die Wirkung des Silbers einfach in eine Vermehrung der Kontaktstellen zwischen Luft und Flüssigkeit zu suchen sei, wurde an Stelle des Silbers Sand, Glaspulver oder Bariumsulfat zugesetzt. Dabei zeigte sich keine Beschleunigung. Dagegen wirken wieder Gold und Platin katalytisch. Es zeigt sich also ein vollständiger Parallelismus mit der Wirksamkeit als „Keim“ in der photographischen Platte.

Es wäre zweifellos erwünscht, den Nachweis der katalytischen Wirkung des Silbers nicht bei Sauerstoff, sondern bei Silbersalzen direkt erbringen zu können. Jedoch besteht hierbei die Schwierigkeit, den Reduktionsvorgang vom Abscheidungsvorgang zu trennen. Man darf aber wohl mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sich hierbei die katalytische Wirkung des Silbers genau so geltend macht.[1]) Während die Oxydation durch die Luft bereits ohne Katalysator ziemlich rasch verläuft, geht hier der Vorgang erfahrungsgemäß ohne Silber nur äußerst langsam vor sich. Dadurch und durch die Tatsache, daß im letzten Fall eine Autokatalyse vorliegt, dürften sich die viel größeren Kontraste bei der Platte erklären.

Jedenfalls darf man nicht wie bisher den eigentlichen chemischen Vorgang als konstant und schnell gegenüber den anderen Vorgängen betrachten, sondern gerade er selbst ist verschieden bei silberhaltigen und silberfreien Körnern anzunehmen. Wieweit Abscheidungsgeschwindigkeiten noch eine Rolle spielen, kann nur die weitere Untersuchung zeigen. Jedenfalls aber kommen sie, wenn überhaupt, so erst in zweiter Linie in Betracht.

Der Entwicklungsvorgang stellt sich nach Obigem nicht mehr als bloßes Übersättigungsphänomen dar, sondern als ein Fall der heterogenen Metallkatalyse, wodurch insbesondere seine Verwandtschaft mit der Spiegelbildung aus Lösungen dargetan ist.

[1]) Die weitere experimentelle Bearbeitung ist im Gange.

Hamburg, den 3. Dezember 1920.

Chemisches Staatslaboratorium der Universität.

(Eingegangen am 4. Dezember 1920.)

Die Lichtstrahlung des Chininsulfates bei Abgabe und Aufnahme des Kristallwassers.

Von

A. Kalähne und W. Federlin.

1. Zweck und Ziel der Untersuchung.

Das als Fiebermittel bekannte Chininsulfat, ein lockeres weißes Pulver, zeigt die Eigentümlichkeit, beim Erhitzen — am besten auf Temperaturen zwischen 100 und 180° C —, wobei es Wasser abgibt, kurze Zeit zu leuchten und das umgebende Gas elektrisch leitend zu machen. Bei darauffolgendem Erkalten und Wasseraufnahme aus der Umgebung leuchtet es wiederum und erzeugt Leitfähigkeit. Diese Erscheinungen sind zuerst von Le Bon[1]) beobachtet und später von anderen[2]) weiter untersucht worden. Besonders hat sich der eine von uns[3]) mit dem Problem der Leitfähigkeitserregung beschäftigt. Die damals begonnenen Untersuchungen sollten 1914 kurz vor dem Kriege mit Unterstützung durch Mittel der Jagorstiftung wieder aufgenommen werden. Sie sind durch den Krieg stark verzögert worden, aber mit Hilfe dieser Unterstützung, für die dem Kuratorium der Jagorstiftung auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen sei, jetzt im Gange. Die vorliegende Mitteilung behandelt die Lichtstrahlung bei Wasserabgabe und -aufnahme, insbesondere die photographische Wirkung derselben. Leider war es noch nicht möglich die Frage zu entscheiden, ob in der ausgesandten optischen Strahlung auch sehr kurzwelliges Licht — etwa von 200 $\mu\mu$ Wellenlänge abwärts — enthalten ist. Seine Anwesenheit würde bedeuten, daß die Erregung der Leitfähigkeit in dem umgebenden Gase als sekundärer Vorgang gedeutet werden kann, nämlich als Ionisierung durch diese kurzwelligen Strahlen, die nach Lenard besonders stark ionisierend wirken. Die bisherige Untersuchung beschränkt sich auf das Gebiet der sichtbaren und der unmittelbar anschließenden ultravioletten Strahlung und behandelt zunächst die Gesamtstrahlung ohne spektrale Zerlegung.

1) Le Bon, Compt. rend. **130**. 891. 1900; ausführlicher in Revue scientifique (4) **13**. 457. 1900.

2) Fanny C. Gates, Phys. Rev. **18**. 135. 1904; Beibl. **28**. 1080. 1904.

3) A. Kalähne, Ann. d. Phys. **18**. 450. 1905.

Insbesondere wird die Strahlung bei Wasserabgabe mit der bei Wasseraufnahme verglichen und eine Reihe orientierender Versuche über die spektrale Zusammensetzung des Lichtes mittels Lichtfilter gemacht.

2. Apparatur.

Zur Erwärmung des Chininsulfates zwecks schneller Wasserabgabe diente wie bei den früheren Versuchen des einen von uns ein mit strömendem Wasserdampf von 100° C geheizter Messingteller, auf dessen mittleren, 6 cm im Durchmesser haltenden Teil das Sulfat in dünner Schicht mittels eines Teesiebes aufgestäubt war. Nach Abstellen des Dampfstromes, den ein kleiner mit Bunsenbrenner geheizter Dampfkessel lieferte, wurde durch die unter dem Teller befindliche Kammer ein kalter Wasserstrom geleitet, der das Sulfat schnell auf Zimmertemperatur abkühlte und so zur Aufnahme von Wasser aus der Umgebung befähigte. Bei dem starken Feuchtigkeitsgehalt der Luft während der Versuchstage war es nicht nötig durch besondere Vorrichtungen — feuchter Luftstrom — Wasserdampf zuzuführen; das Sulfat leuchtete nach der Abkühlung ohne weiteres hell und gleichmäßig. Wie in der oben angeführten Arbeit des einen von uns nachgewiesen ist, handelt es sich bei der Wasserabgabe und -aufnahme um einen umkehrbaren Dissoziationsvorgang, der je nach der Temperatur und dem außen herrschenden Partialdruck des Wasserdampfes in dem einen oder anderen Sinne verläuft und beliebig oft wiederholt werden kann. Die Gesamtmenge des abzugebenden Wassers beträgt nach den früheren Bestimmungen 4,81 Gewichtsprozente des nicht entwässerten Sulfates. Bei kurzer Dauer der Erwärmung wird nicht ganz diese Menge abgegeben, wofür dann auch das Leuchten bei nachfolgender Abkühlung und Wasseraufnahme entsprechend schwächer ist. Für die hier angestellten vergleichenden Versuche ist diese eventuell vorkommende Verringerung der reagierenden Wassermenge belanglos, da sie sicher klein ist und beide Vorgänge — Wasseraufnahme und -abgabe — in gleichem Maße trifft. Für gewisse Versuche, über die später berichtet werden soll, wurde ein ähnlich gebauter größerer Teller mit Dampfkammer benutzt.

Zur Feststellung der Lichtintensität diente die photographische Platte, und zwar durchweg Perortoplatten von Perutz (München) im Format 9 × 9 cm, zu vergleichenden Versuchen aus einer und derselben Packung. Die Expositionszeiten wurden so lang gewählt,

daß der Leuchtvorgang während derselben vollkommen ablaufen konnte, bei Wasserabgabe 4 Minuten, bei Wasseraufnahme 2 Minuten. Entwickelt wurde mit Metol-Hydrochinonentwickler 5 Minuten lang, fixiert mit saurem Fixierbad (20 % Natriumthiosulfat). Diese Bedingungen wurden genau eingehalten, um vergleichbare Resultate zu bekommen. Die Platten lagen frei über der strahlenden Fläche auf vier Spitzenschrauben; Abstand zwischen Sulfat und Platte 1,5 cm. Unter der Platte, sie berührend, lag eine Metallblende mit runder Öffnung von 5 cm Durchmesser, um das Bild der Strahlung scharf abzugrenzen und etwaige Schleierbildung der Platten zu kontrollieren, die auch an den unbelichteten Stellen auftritt. Sämtliche Versuche fanden im freien Raum einer vollkommen verdunkelten oder mit schwachem roten, photographisch unwirksamen Licht erhellten Dunkelkammer statt. Das schwache Licht des zur Dampfkesselheizung dienenden Bunsenbrenners war sorgfältig abgeblendet.

3. Vergleich der Strahlung bei Wasserabgabe und Wasseraufnahme.

Die ersten Versuche mit etwa 0,1 Gramm Chininsulfat ergaben bei Wasseraufnahme starke, bei Abgabe kaum sichtbare Schwärzung. Um die Wirkung zu vergrößern und meßbar zu machen, wurden bei den folgenden Versuchen (Platte 5 und 6) die Belichtungszeiten verdoppelt und verdreifacht, indem der Vorgang der Wasserabgabe und -aufnahme mehrmals wiederholt wurde. Während des nicht gewünschten Vorganges (also beispielsweise während der Abkühlungsperiode bei Untersuchung des Leuchtens infolge Wasserabgabe durch Erwärmen) wurden die Platten weggenommen und erst nach Ablauf desselben wieder genau an die ursprüngliche Stelle zurückgelegt. Zwischen den drei aufeinanderfolgenden Aufnahmen wurde ein Metallschirm unter der Platte um je ein Drittel der Blendenöffnung weitergeschoben; so ergaben sich auf jeder Platte drei Felder, deren Belichtungszeiten im Verhältnis 1 : 2 : 3 stehen, mit entsprechender Abstufung der Schwärzungen. Auf diese Weise wurden Platten für beide Vorgänge erhalten, die ausgemessen und miteinader verglichen werden konnten.

Da es sich um orientierende, nicht um Präzisionsmessungen handelte, wurden die Platten nicht photometrisch ausgemessen, sondern schätzungsweise durch Vergleich mit einer am Scheinerschen Sensitometer hergestellten Stufenskala. Es sollte hauptsächlich

das Intensitätsverhältnis der Strahlungen bei Wasserabgabe und -aufnahme festgestellt werden.

Die Belichtungszeiten der Stufen am Scheinerschen Sensitometer steigen im Verhältnis von 1 : 1,27; also bei insgesamt 20 Stufen vom Werte 1 bis $1,27^{19}$ gleich 100 Zeiteinheiten. Die Nummerierung läuft von Feld 1 (Bel.-Zeit 100) bis Feld 20 (Bel.-Zeit 1). Unterhalb Feld 1 sind bei neueren Apparaten noch drei Felder a, b, c angefügt für noch stärkere Schwärzungen, also mit den Belichtungszeiten 127, 162, 207. Im Bereich normaler Schwärzung sind die Schwärzungen bei gleichbleibender Lichtintensität den Belichtungszeiten proportional. Durch Nebeneinanderlegen der Scheinerplatte, neben die beiden mit Chininsulfatstrahlung hergestellten Stufenplatten auf weiße Papierunterlage und schätzungsweise Bestimmung derjenigen Felder der Scheinerplatte, die gleiche Schwärzung haben wie die 3 Felder der Versuchsplatten, ergab sich folgendes Bild:

Platte 5.
Exposition bei Wasseraufnahme.

Anzahl der Belichtungen	Sensitometerfeld	Schwärzungsgrad
einmal	< 2	s_1 = ca. 85
zweimal	*a*	s_2 = „ 127
dreimal	(unsicher) *c*	s_3 = „ 207

Platte 6.
Exposition bei Wasserabgabe.

Anzahl der Belichtungen	Sensitometerfeld	Schwärzungsgrad
einmal	10—11	s_1' = ca. 10
zweimal	9	s_2' = „ 14,4
dreimal	6	s_3' = „ 29,8

Da die Schwärzungen der Versuchs- und Vergleichsplatten nicht genau übereinstimmten, sind die Angaben der Feldnummern und die daraus hergeleiteten Schwärzungsgrade nur ziemlich rohe Näherungswerte. Doch genügen sie zur Sicherung der zu ziehenden Schlüsse. Die Tabellen zeigen:

1) Das mit der Sensitometerskala ziemlich roh bestimmte Schwärzungsverhältnis der drei Stufen, das genau den Wert $s_1 : s_2 : s_3 = s_1' : s_2' : s_3' = 1 : 2 : 3$ haben sollte, weicht zwar hiervon ab, am meisten bei der stärker geschwärzten Platte 5. Doch sind diese Abweichungen, die wahrscheinlich nur auf das gewählte rohe Meßverfahren zurückzuführen sind, nicht so groß, daß das Verfahren für unseren Zweck unbrauchbar wäre. Durch Vergleichung der beiden Tabellen folgt daher weiter:

2) Die photographische Wirkung der bei Wasseraufnahme statt-

findenden Strahlung ist etwa 7 bis 9 mal so groß wie bei der durch Wasserabgabe ausgelösten.

Ob die Strahlung bei Wasserabgabe im Ganzen eine geringere Intensität hat, oder ob ihre spektrale Zusammensetzung eine andere, weniger günstige ist, oder ob beide Ursachen zugleich wirken, muß durch genaue Untersuchungen mit spektraler Zerlegung entschieden werden. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß außer der Lichtwirkung noch eine Wirkung von Korpuskularstrahlung auf die Platte stattfindet, da ja wegen der gleichzeitig erzeugten Leitfähigkeit der Luft sicher geladene Teilchen vorhanden sind, die bei genügender Geschwindigkeit wie Kathoden- oder α-Strahlen wirken würden. Diese Frage kann natürlich nur im Zusammenhang mit weiteren Untersuchungen über die elektrischen Vorgänge entschieden werden die auch im Gange sind. Um einen Anhalt für das Vorhandensein oder Fehlen der Wirkung einer solchen Korpuskularstrahlung zu gewinnen, werden Versuche gemacht, bei denen die Entfernung zwischen Chininsulfatfläche und photographischer Platte verändert wird. Da mit wachsender Entfernung die Korpuskelstrahlung wegen Absorption in der Luftschicht immer schwächer wird, während die Lichtstrahlung einer sehr ausgedehnten Fläche — soweit sie nicht dem ganz kurzwelligen, photographisch wenig wirksamen Ultraviolett angehört — von der Entfernung unabhängig ist, kann dieser Weg wenigstens annähernd zum Ziele führen.

4. Versuche über die spektrale Zusammensetzung der Strahlung.

Um die spektrale Zusammensetzung der Lichtstrahlung wenigstens im Gröbsten festzulegen, wurden einige Versuche mit Zwischenschaltung verschiedener Lichtfilter gemacht. Diese wurden zwischen Platte und Blende gelegt, und zwar so, daß jedes Filter nur einen Quadranten der Blendenöffnung bedeckte. Es wurden so mit einer Aufnahme, also unter genau gleichen Bedingungen der Belichtungszeit, Entwicklung usw. gleichzeitig mehrere Stoffe untersucht. Benutzt wurden bei Platte 13

a) Glas mit Gelatineüberzug, zusammen 1,08—1,27 mm dick (etwas keilförmig),

b) Glas mit äsculingetränkter Gelatine 1,27—1,32 mm dick (etwas keilförmig),

c) Glimmer von 0,085 mm Dicke,

d) ein Quadrant blieb unbedeckt, bekam also die volle Lichtwirkung.

Das Ergebnis einer solchen Exposition bei Wasseraufnahme (Abkühlung), wieder durch Vergleich mit der Sensitometerskalenplatte festgestellt, wobei die vier Felder durch die entsprechenden Buchstaben *a*—*d* bezeichnet werden, war:

1. Feld *a* und *d* (Glas + Gelatine und unbedecktes Feld) haben fast genau die gleiche Schwärzung; ein Beweis dafür, daß sehr kurzwelliges Ultraviolett bei diesen Versuchen überhaupt nicht oder nicht wesentlich im Spiele war, da sonst das Feld mit Glasschirm wegen der Absorption des kurzwelligen Ultraviolett geringere Schwärzung aufweisen müßte.

2. Die Schwärzungen der Felder entsprechen folgenden Feldernummern der Sensitometerplatte: *a* und *d* = Feld 1, *b* = Feld 4, *c* = Feld 3. Also verhalten sich die Schwärzungen

$$s_a : s_b : s_c : s_d = 100 : 48{,}3 : 61{,}6 : 100.$$

Dies Ergebnis beweist, daß ein sehr erheblicher Teil, nämlich etwa die Hälfte der photographisch wirksamen Strahlung aus langwelligem ultravioletten Lichte besteht. Denn das Äsculinfilter, das alles an das sichtbare Gebiet angrenzende Ultraviolett absorbiert, schwächt die Strahlung auf die Hälfte. Der Versuch mit Glimmer stützt dies Ergebnis.

Technische Hochschule Danzig, September 1920.
Photophysikalisches Laboratorium des physikalischen Institutes.

Nachtrag.

Nachträgliche Ausmessung der Platten mit dem Hartmannschen Mikrophotometer bestätigte die hier mitgeteilten Ergebnisse im wesentlichen. Die zur Messung benutzten Schwärzungskeile wurden durch Vergleichung mit den Feldern der vorher beschriebenen Sensitometerstufenplatte geeicht. Die danach mit ihnen vorgenommene Ausmessung der Versuchsplatten ergab folgendes.

Bei der vierteiligen Platte 13, die zur Untersuchung der spektralen Zusammensetzung diente, wurde das Schwärzungsverhältnis der Felder gefunden

$$s_a : s_b : s_c : s_d = 276 : 117 : 186 : 276 = 100 : 42{,}4 : 67{,}4 : 100,$$

also unter Berücksichtigung der Versuchs- und Beobachtungsfehler das gleiche wie das durch Schätzung bestimmte (vgl. Nr. 4).

Die direkte Messung des Intensitätsverhältnisses der Schwärzung bei Wasseraufnahme und -abgabe war nicht möglich, weil die Schwärzung in beiden Fällen gar zu verschieden ist (s. z. B. Platte 5 und 6). Es fehlte ein Keil, der die ganze dafür in Betracht kommende Schwärzungsskala umfaßte. Jedoch gelang eine indirekte Bestimmung folgendermaßen. Auf einer und derselben Platte wird zunächst eine Belichtung bei einmaliger Wasseraufnahme vorgenommen. Ergebnis: Ein gleichmäßig geschwärzter Kreis. Danach wird die rechte Kreishälfte mit Metall abgedeckt und eine zweite Aufnahme bei Wasserabgabe gemacht, die sich der vorigen auf der linken Kreishälfte überlagert. Die nunmehr mögliche Ausmessung beider nicht sehr verschieden schwarzen Kreishälften ergab bei Platte 7 an zwei Stellen gemessen

	Schwärzung		Schwärzung
I. Rechts	290	II. Rechts	300
Links	320	Links	330

Also ist das Verhältnis der durch Wasseraufnahme bewirkten Schwärzung zu der durch Wasserabgabe bewirkten

$$\text{im ersten Falle } 290/(320-290) = 9{,}7,$$
$$\text{im zweiten Falle } 300/(330-300) = 10.$$

Diese Werte passen recht gut zu dem vorher gefundenen Werte 7—9 (s. Nr. 3). Sehr große Genauigkeit kommt auch dem photometrisch bestimmten Werte nicht zu, da die Schwärzung der Versuchsplatten über die des dunkelsten Feldes der Sensitometerstufenplatte hinausging, so daß extrapoliert werden mußte.

Danzig, November 1920.

(Eingegangen am 7. Dezember 1920.)

Über Photobromierung von Toluol und Xylol.

Von

Torsten Swensson.

Mit 5 Figuren im Text.

Frühere Untersuchungen über Photobromierung von Toluol haben gezeigt, daß diese Reaktion sehr komplizierter Natur ist. Bei der Reaktion werden je nach den verschiedenen Versuchsbedingungen Benzylbromid und Bromtoluol in verschiedenen Mengen gebildet, und außerdem entsteht Bromwasserstoff. Überdies spielen Zusätze verschiedener Art eine große Rolle bei der Photobromierung. Besonders Bruner und seine Mitarbeiter haben die Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und dabei die Ausbeute von Benzylbromid und Bromtoluol messend bestimmt. Sauerstoff wirkte stark hemmend auf die Reaktion und verursachte außerdem einen unregelmäßigen Verlauf. Durch Zusatz von Jod wurden reproduzierbare Resultate erhalten, wobei angenommen wurde, daß der Sauerstoff durch das Jod gebunden wurde. Andrich und Le Blanc führten Photobromierungen bei Gegenwart von Sauerstoff aus und fanden dabei, daß der Bromwasserstoff zu einem Teil oxydiert wurde, und daß das freigemachte Brom wieder substituierend wirkte.

Bei Versuchen mit Zusatz von Alkohol zu einer Mischung von Toluol oder Xylol und Brom wurde die Reaktion stark gehemmt. Die nachstehenden Untersuchungen sind mit diesen Mischungen ausgeführt worden, wobei die Bromwasserstoffbildung und die Bromabsorption im Verhältnis zur Belichtungszeit bestimmt wurden.

Bei den Belichtungen mit Xylol wurde eine Schottsche Uviollampe und als Belichtungsgefäß eine Reagenzröhre aus Quarz verwendet. Der Abstand zwischen der Uviollampe und der Reagenzröhre betrug 10 cm. Die Temperatur wurde auf $20^0 \pm 1^0$ gehalten. Die Bromkonzentration der Lösung nach verschiedenen Belichtungszeiten wurde durch Zusatz von Jodkaliumlösung und Titrieren des freigemachten Jods mittels Natriumthiosulfatlösung bestimmt. In der graphischen Darstellung sind die Belichtungszeiten Abszissen und die Anzahl Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung, die dem absorbierten Brom entspricht, Ordinaten.

Bei den ersten Versuchen war das Brom in Benzol gelöst.

Zu 6 ccm Xylol wurde 1 ccm dieser Lösung hinzugesetzt und die Mischung belichtet. Nach 25 Sekunden war sie vollständig entfärbt und reagierte nicht auf Jodkalium. Vor der Belichtung wurden beim Titrieren 41,98 ccm Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Kurve I, Fig. 1, gibt die graphische Darstellung für die Mischung 6 ccm Xylol + 1 ccm Brom in Benzol.

Danach wurde eine Serie Versuche mit der Mischung 5 ccm Xylol + 1 ccm Brom in Benzol + 1 ccm Alkohol angestellt. Die Resultate sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

5 ccm Xylol + 1 ccm Brom in Benzol + 1 ccm Alkohol.

Fig. 1. Kurve II.

Min.	*a*	*b*
0	41,98	—
5	25,50	16,48
10	21,70	20,28
15	19,27	22,71
20	17,05	24,93
25	15,40	26,58
30	14,55	27,43
35	13,70	28,28
40	12,90	29,08
45	12,13	29,85
60	10,08	31,90

a bedeutet die Anzahl beim Titrieren verbrauchter Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung und *b* die Anzahl Kubikzentimeter der Lösung, die dem absorbierten Brom entspricht. Kurve II, Fig. 1, zeigt den Reaktionsverlauf graphisch. 1 ccm Alkohol bewirkt also eine kräftige Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit. Um zu sehen, inwiefern das Brom auf das Benzol einwirkt, wurde eine Serie Versuche mit 6 ccm Benzol + 1 ccm Brom in Benzol ausgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

6 ccm Benzol + 1 ccm Brom in Benzol.

Fig. 1. Kurve III.

Min.	*a*	*b*
0	41,98	—
15	32,20	9,78
30	30,05	11,93
45	29,05	12,93
60	28,28	13,70

Die Reaktionskurve ist Nr. III. Versuche wurden auch mit mit 5 ccm Benzol + 1 ccm Brom in Benzol + 1 ccm Alkohol angestellt, wobei die nachstehenden Resultate erhalten wurden.

Tabelle 3.

5 ccm Benzol + 1 ccm Brom in Benzol + 1 ccm Alkohol.

Fig. 1. Kurve IV.

Min.	*a*	*b*
0	41,98	—
15	33,80	8,18
30	31,50	10,48
45	30,50	11,48
60	29,90	12,08

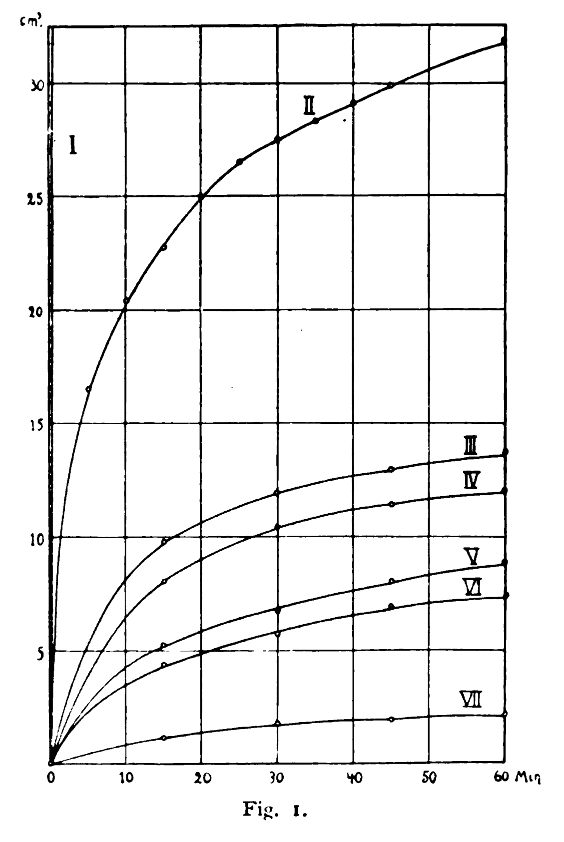


Fig. 1.

Der Reaktionsverlauf ist aus Kurve IV ersichtlich. Auch bei Bromaddition zu Benzol wirkt also Alkohol negativ katalytisch.

Bei der Reaktion zwischen Brom und Xylol Benzol als Lösungsmittel für das Brom anzuwenden, ist ja nicht zweckmäßig, da ja das Benzol, gemäß Kurve III, Brom im Licht absorbiert. Daher wurde das Brom bei den folgenden Versuchen direkt in Alkohol gelöst. 1 ccm dieser alkoholischen Bromlösung brauchten beim Titrieren 44,05 ccm Natriumthiosulfatlösung. Die Bromkonzentration der fraglichen Lösung war demnach größer als in der Brombenzollösung, weshalb die Bromaddition zu 6 ccm Xylol bei Zusatz von 1 ccm Bromalkohollösung rascher vor sich gehen sollte als die Reaktion, die die Kurve II repräsentiert. Es zeigte sich jedoch, daß dies nicht der Fall war. Die folgenden Resultate wurden nämlich erhalten:

Tabelle 4.

6 ccm Xylol + 1 ccm Brom in Alkohol.

Fig. 1. Kurve V.

Min.	*a*	*b*
0	44,05	—
15	38,85	5,20
30	37,35	6,70
45	36,05	8,00
60	35,15	8,90

Kurve V zeigt den Reaktionsverlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist offenbar viel geringer als die in Kurve II wiedergegebene. Der einzige Unterschied in den Versuchsbedingungen in beiden Fällen, abgesehen von der etwas größeren Bromkonzentration im letzten Versuch, ist der, daß in dem Kurve II entsprechenden Versuche das Brom in Benzol, in dem Kurve V entsprechenden Versuche dagegen in Alkohol gelöst ist. In dem Versuch Kurve V ist außerdem kein Benzol anwesend, sondern dieses durch Xylol ersetzt. Es ist daher vielleicht möglich, daß das Benzol die Re-

Tabelle 5.

5 ccm Xylol + 1 ccm Brom im Alkohol + 1 ccm Benzol.

Fig. 1. Kurve VI.

Min.	*a*	*b*
0	44,05	—
15	39,72	4,33
30	38,25	5,80
45	37,15	6,90
60	36,65	7,40

aktionsgeschwindigkeit beschleunigt. Eine Serie Belichtungen wurde deshalb mit der Mischung 5 ccm Xylol + 1 ccm Brom in Alkohol + 1 ccm Benzol ausgeführt, wobei die vorstehenden Werte erhalten wurden.

Den Reaktionsverlauf zeigt Kurve VI. Das Benzol bewirkt somit eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, was ja natürlich ist, da Xylol kräftiger mit Brom als Benzol reagiert und durch den Benzolzusatz die Konzentration des Xylols herabgesetzt wird.

Es wurde ferner eine Serie Versuche mit 6 ccm Benzol + 1 ccm Brom in Alkohol ausgeführt. Die Resultate waren die folgenden:

Tabelle 6.
6 ccm Benzol + 1 ccm Brom in Alkohol.
Fig. 1. Kurve VII.

Min.	*a*	*b*
0	41,98	—
15	40,90	1,08
30	40,28	1,70
45	39,98	2,00
60	39,76	2,20

Kurve VII zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch in bezug auf Benzol scheint das Lösungsmittel für das Brom eine starke Einwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu haben.

Aus diesen Versuchsresultaten geht demnach unter anderem hervor, daß Alkohol stark herabsetzend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkt, sowie daß das Brom kräftiger in Benzollösung als in Alkohollösung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wirkt. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß Bromwasserstoff beschleunigend auf die Reaktion wirkt, und daß der Bromwasserstoff durch die Einwirkung des Alkohols auf die eine oder andere Weise der Reaktion entzogen wird. Denn in der Benzollösung fand sich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff, was unter anderem daraus ersichtlich war, daß sie kräftigen HBr-Dampf entwickelte. Bei der Alkohollösung war dies nicht der Fall. Der folgende Versuch zeigt auch, daß Bromwasserstoff positiv katalytisch wirkt. Zu einer Mischung von Xylol und Brom in Benzol wurde ein wenig Alkohol hinzugesetzt, worauf die Lösung belichtet wurde. Nach Verlauf einer halben Stunde war die Lösung noch lange nicht entfärbt. Danach wurde ein Überschuß von Bromwasserstoff hinzu-

gesetzt und die Mischung wiederum belichtet, wobei sie nach einer kurzen Weile entfärbt war.

Da diese Versuche zu zeigen scheinen, daß der Bromwasserstoff positiv katalytisch bei der Bromierung wirkt, daß aber diese Wirkung bei Zusatz von Alkohol aufhört, so war es interessant, die Konzentrationsänderung des Bromwasserstoffs bei verschiedenen Belichtungszeiten und verschiedenen Versuchsbedingungen zu untersuchen.

Diese Untersuchungen wurden in einem Quarzkolben ausgeführt, der mit dem Boden gegen eine Quarzquecksilberlampe in 30 cm Abstand gestellt wurde. Dadurch, daß man zwischen den Kolben und die Lampe eine Glasplatte einschaltete, konnten Untersuchungen auch mit Licht von der Wellenlänge > ca. 300 $\mu\mu$ ausgeführt werden. In den Kolben wurden 20 ccm Toluol eingefüllt. Da das Brom auch im Dunkeln mit Toluol reagiert, ist es unmöglich, eine Bromtoluollösung aufzubewahren, und da es auch Schwierigkeiten bereitet, für jeden Versuch ein bestimmtes Volumen Brom abzumessen, so wurde Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel für das Brom angewandt. 1 ccm dieser Lösung wurde zu dem Toluol hinzugesetzt, und sogleich wurde dann nach Umrühren 1 ccm der Mischung zu einem Überschuß von Jodkaliumlösung gegeben. Das ausgefällte Jod wurde dann mit Thiosulfat titriert. Man erhält so die Anfangskonzentration von Brom pro ccm Toluollösung gleich A ccm Thiosulfatlösung. Beim Titrieren bildet sich Jodwasserstoff, der dann mit Natriumhydroxydlösung titriert wurde. Dabei wurden B ccm NaOH-Lösung erhalten. Die Lösung wurde danach belichtet, und in bestimmten zeitlichen Zwischenräumen wurde 1 ccm der Lösung abgenommen und zuerst auf Brom und dann auf Säure titriert. Wurden x ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung beim Titrieren auf Brom angewandt, so sind $\frac{B}{A}x$ ccm NaOH-Lösung beim Titrieren des gebildeten Jodwasserstoffs notwendig. Werden insgesamt y ccm NaOH-Lösung beim Titrieren verbraucht, so sind $(y - \frac{B}{A}x)$ ccm notwendig, um den bei der Photobromierung gebildeten Bromwasserstoff zu neutralisieren.

Zuerst wurden vergleichende Versuche mit Photobromierung in Quarz-U.V. und nachdem das Licht durch die Glasscheibe gegangen war, ausgeführt.

Es wurden dabei folgende Resultate erhalten:

Tabelle 7.

Belichtung in Quarz-U.V. (ohne Glasscheibe).
1 ccm $Br(CCl_4)$ + 20 ccm Toluol.
Fig. 2 und 3. Kurven I.

Min.	ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung $A - x$ Fig. 2. Kurve I	ccm NaOH-Lösung y	HBr $y - \frac{B}{A} x$ Fig. 3. Kurve I
0	0,0	3,9	0,0
1	9,6	15,6	14,3
2	13,0	10,6	10,5
3	13,0	6,4	6,3
15	12,9	1,1	1,0
30	12,75	0,8	0,6

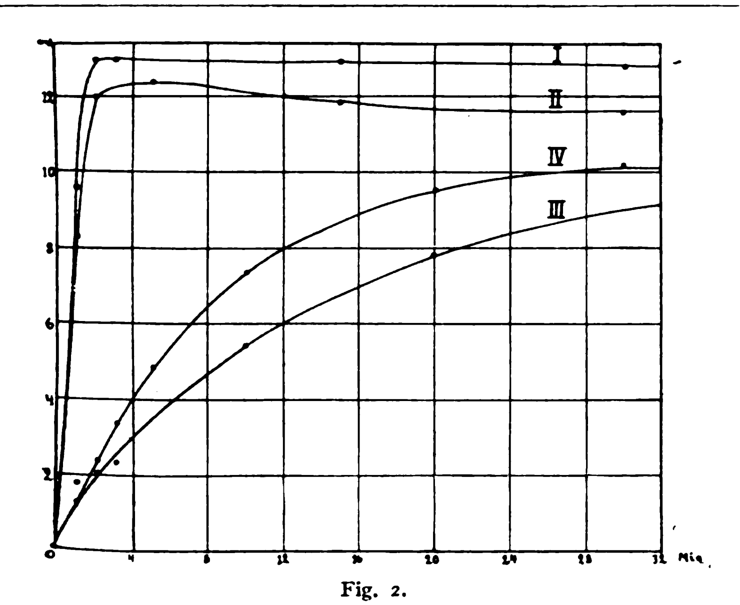
Tabelle 8.

Belichtung durch Glasscheibe.
1 ccm $Br(CCl_4)$ + 20 ccm Toluol.
Fig. 2 und 3. Kurven II.

Min.	ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung $A - x$ Fig. 2. Kurve II	ccm NaOH-Lösung y	HBr $y - \frac{B}{A} x$ Fig. 3. Kurve II
0	0,0	4,8	0,0
1	8,3	9,5	7,5
2	12,0	11,8	11,2
5	12,4	9,2	8,8
15	11,75	4,1	3,5
30	11,6	1,0	0,3

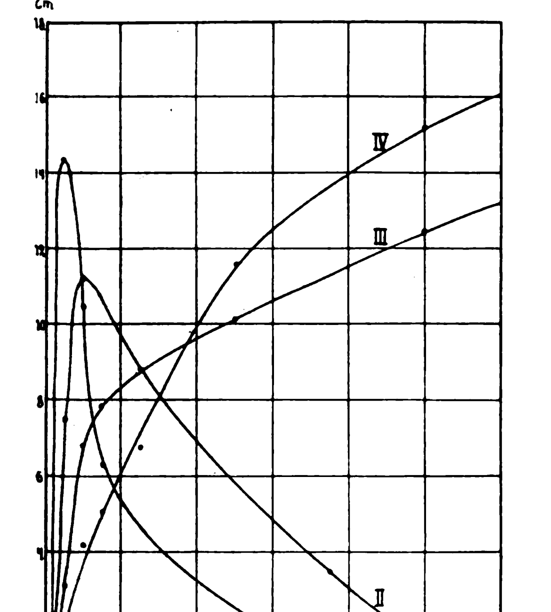
Aus den Tabellen und den Kurven I und II in Fig. 2 ist ersichtlich, daß das Brom rascher in Quarz-U.V. abnimmt. Aus den Kurven I und II in Fig. 3 geht auch hervor, daß die Zunahme der Bromwasserstoffkonzentration rascher in Quarz-U.V. als in Glas vor sich geht, was ja auch mit den Titrierwerten für Brom übereinstimmt, daß aber in beiden Fällen die HBr-Konzentration nach einer gewissen Zeit abnimmt und zwar rascher in Quarz als in Glas.

Es folgt hieraus, daß der Bromwasserstoff auf die eine oder andere Weise an der Reaktion teilnimmt. Da Bromwasserstoff von Licht mit der Wellenlänge $\lambda > 300\ \mu\mu$ nicht zersetzt wird, die Bromwasserstoffkonzentration aber doch abnimmt, auch wenn das Licht durch die Glasscheibe gegangen ist, so sieht es aus, als wenn der Bromwasserstoff an der Reaktion auf andere Weise als durch Spaltung in H_2 und Br_2 teilnähme.



I
II
IV
III
0
4
8
12
16
20
24
28
32
Min.
2
4
6
8
10
12

Fig. 2.



cm
IV
III
II
I
0
4
8
12
16
20
24
2
4
6
8
10
12
14
16
18

Fig. 3.

Versuche wurden sodann ausgeführt nach Zusatz von Alkohol teils in Quarz-U.V. und teils, nachdem das Licht durch Glas hindurchgegangen war. Die Resultate finden sich in nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 9.

Belichtung in Quarz-U.V. (ohne Glasscheibe).
1 ccm $Br(CCl_4)$ + 20 ccm Toluol + 1 ccm Alkohol.
Fig. 2 und 3. Kurven III.

Min.	ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung $A - x$ Fig. 2. Kv. III	ccm NaOH-Lösung y	HBr $y - \frac{B}{A} x$ Fig. 3. Kv. III
0	0,0	7,6	0,0
1	1,75	9,4	3,1
2	2,0	12,9	6,8
3	2,3	13,7	7,8
10	5,4	14,2	10,1
20	7,8	15,0	12,4
40	10,2	19,8	18,6
60	10,7	14,3	13,4

Tabelle 10.

Belichtung mit Glasscheibe.
1 ccm $Br(CCl_4)$ + 20 ccm Toluol + 1 ccm Alkohol.
Fig. 2 und 3. Kurven IV.

Min.	ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung $A - x$ Fig. 2. Kv. IV	ccm NaOH-Lösung y	HBr $y - \frac{B}{A} x$ Fig. 3. Kv. IV
0	0,0	8,1	0,0
1	1,80	8,7	2,1
2	2,35	9,9	4,2
3	3,35	10,7	5,0
5	4,85	11,5	6,7
10	7,35	15,1	11,6
20	9,55	17,2	15,2
30	10,15	19,8	17,8
60	12,05	20,7	20,2
120	12,50	22,5	22,3
150	12,60	22,7	22,5

Die Resultate sind graphisch in Fig. 2, Kurven III und IV, sowie Fig. 3, Kurven III und IV, dargestellt.

Es ist hieraus ersichtlich, teils daß die Bromabnahme langsamer bei Zusatz von Alkohol geschieht, und teils daß die Bromwasserstoffbildung langsamer vor sich geht, sowie auch daß die

Bromwasserstoffkonzentration nach einer gewissen Belichtungszeit langsamer abnimmt. Alkohol wirkt also hemmend auf die Photobromierung. Als Folge davon geschieht die Bromwasserstoffbildung langsamer, außerdem geht aber auch, wie erwähnt, die Zersetzung des Bromwasserstoffs nach Zusatz von Alkohol langsamer vor sich. Hiernach will es scheinen, als wenn der Bromwasserstoff wirklich an der photochemischen Reaktion teilnimmt und diese beschleunigt. Bei Zusatz von Alkohol kann ja nämlich der Bromwasserstoff nicht nennenswert an der Reaktion teilnehmen, da seine Konzentration

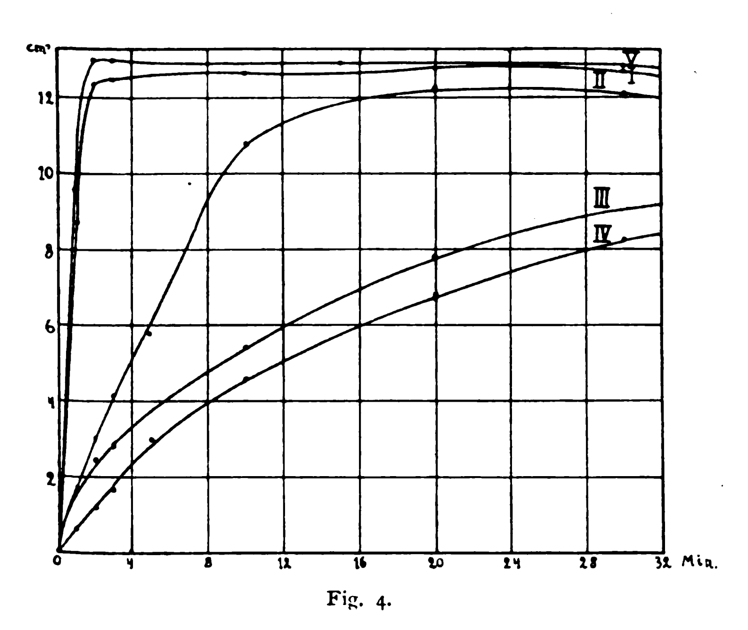


Fig. 4.

nicht abnimmt, und in diesem Falle geht ja auch die Photobromierung langsamer vor sich. Nach Zusatz von 1 ccm Alkohol und Belichtung durch Glasscheibe wird keine Herabsetzung der Bromwasserstoffkonzentration erhalten. Daß bei Belichtung in Quarz-U.V. eine Herabsetzung der HBr-Konzentration zustande kommt, kann darauf beruhen, daß der Bromwasserstoff hier wirklich zersetzt und Brom frei wird, und hierdurch kommt auch die Photobromierungskurve für Quarz (Fig. 2, Kurve III) unter der Photobromierungskurve für Glas (Fig. 2, Kurve IV) zu liegen.

Versuche wurden auch mit verschiedenen Zusätzen von Alkohol, 1 Tropfen, 0,2 ccm, 1 ccm und 2 ccm, ausgeführt. Die Resultate zeigen die nachstehenden Tabellen und die Kurven I, II, III und

IV in. Fig. 4 und 5. Kurve V gibt den Verlauf ohne Zusatz von Alkohol wieder.

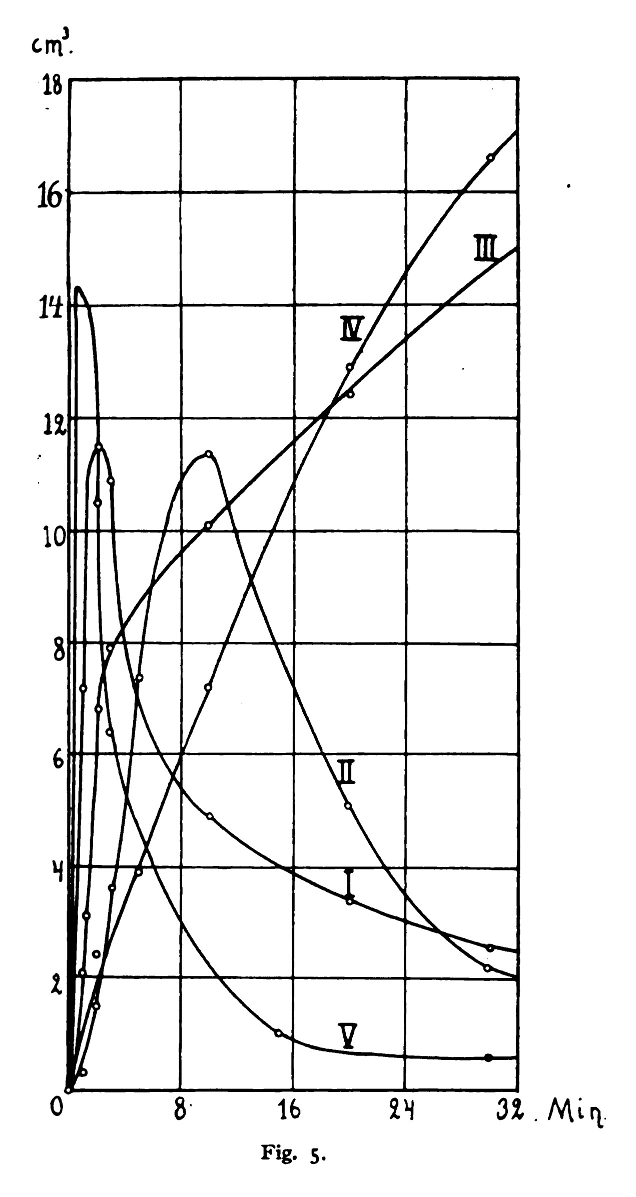


Fig. 5.

Das Resultat der Belichtung von 1 ccm $Br(CCl_4)$ + 20 ccm Toluol + 1 ccm Alkohol ist aus Tabelle 9 ersichtlich (Fig. 4 u. 5, Kurven III).

Tabelle 11.

1 ccm $Br(CCl_4)$ + 20 ccm Toluol + 1 Tropfen Alkohol.
Fig. 4 und 5. Kurven 1.

Min.	ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung $A - x$ Fig. 4. Kurve I	ccm NaOH-Lösung y	HBr $y - \frac{B}{A} x$ Fig. 5. Kurve I
0	0,0	5,8	0,0
1	8,7	9,0	7,2
2	12,35	11,9	11,5
3	12,45	11,2	10,9
10	12,6	5,2	4,9
20	12,8	3,5	3,4
30	12,7	2,8	2,6
45	12,0	2,7	2,2
60	11,9	0,7	0,1

Tabelle 12.

1 ccm $Br(CCl_4)$ + 20 ccm Toluol + 0,2 ccm Alkohol.
Fig. 4 und 5. Kurven II.

Min.	ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung $A - x$ Fig. 4. Kurve II	ccm NaOH-Lösung y	HBr $y - \frac{B}{A} x$ Fig 5. Kurve II
0	0,0	5,4	0,0
1	1,7	5,0	0,3
2	2,5	5,9	1,5
3	3,6	7,5	3,6
5	5,8	10,4	7,4
10	10,8	12,4	11,4
20	12,2	5,6	5,1
30	12,1	2,7	2,2
60	12,1	2,3	1,8

Tabelle 13.

1 ccm $Br(CCl_4)$ + 20 ccm Toluol + 2 ccm Alkohol.
Fig. 4 und 5. Kurven IV.

Min.	ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung $A - x$ Fig. 4. Kv. IV	ccm NaOH-Lösung y	HBr $y - \frac{B}{A} x$ Fig. 5. Kv. IV
0	0,0	12,5	0,0
1	0,6	13,6	2,1
2	1,2	13,3	2,4
3	1,7	14,1	3,7
5	3,0	13,0	3,9
10	4,6	14,7	7,2
20	6,8	18,2	12,9
30	8,3	20,4	16,6
80	9,6	25,1	22,9
100	9,8	27,1	24,8

Es geht hieraus klar hervor, daß die Bromkurven um so langsamer steigen, je mehr Alkohol hinzugesetzt wird, und auch daß

die Kurven bei längerer Belichtung sinken. Dies beruht darauf, daß die Lösung auch nach vollständiger Reaktion Überschuß an Brom enthielt. Geschah nun die Belichtung in Quarz-U.V., so nahm die Brommenge durch Zersetzung des Bromwasserstoffs zu. Eine entsprechende Änderung der HBr-Konzentration zeigt sich in Fig. 5. Aus der Figur geht hervor, daß je geringer die Alkoholkonzentration ist, um so rascher die Bromwasserstoffkonzentration zunimmt, was auch damit übereinstimmt, daß die Bromabnahme rascher geschieht. Bei schwacher Alkoholkonzentration tritt aber nach einer gewissen Belichtungszeit eine Herabsetzung der Bromwasserstoffkonzentration ein, welche Herabsetzung um so rascher geschieht, je geringer die Alkoholkonzentration ist. Schon bei einem Zusatz von 2 ccm Alkohol ist nach 100 Minuten Belichtung keine Herabsetzung der Bromwasserstoffkonzentration wahrzunehmen.

Es ergibt sich also deutlich, daß Alkohol negativ katalytisch bei der Photobromierung wirkt, und daß er gleichzeitig eine Zersetzung des Bromwasserstoffs verhindert. Würde der Bromwasserstoff ohne Alkoholzusatz nur zu Brom zersetzt oder oxydiert, so könnte natürlich der Umstand, daß der Bromwasserstoff der Reaktion entzogen wird, nicht hemmend auf die Abnahme des freien Broms wirken, sondern das Gegenteil wäre zu erwarten, weshalb man annehmen muß, daß der Bromwasserstoff auf die eine oder andere Weise an der Photobromierung selbst teilnimmt und diese beschleunigt.

Zusammenfassung.

1. Bromwasserstoff wirkt beschleunigend auf die Photobromierung von Toluol und Xylol, wobei er gleichzeitig zersetzt wird.

2. Alkohol wirkt negativ katalytisch dadurch, daß er die Teilnahme des Bromwasserstoffs an der Reaktion verhindert.

Die Untersuchungen sind teils an der Stockholmer Hochschule und teils in der photochemischen Abteilung des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Göttingen ausgeführt worden. Ich erlaube mir Herrn Prof. Dr. A. Coehn für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und das freundliche Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

(Eingegangen am 18. November 1920.)

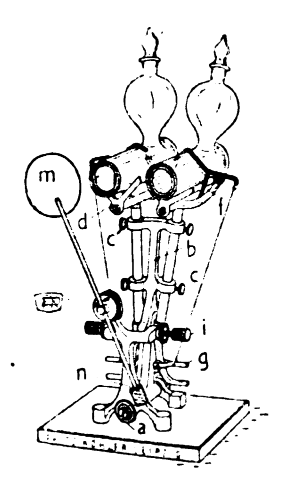
Über ein neues Modell eines Kippstatives für Balyröhren.

Von

J. Plotnikow.

Mit 1 Figur im Text.

Das von mir seinerzeit in meiner Versuchstechnik (1912) beschriebene Stativ für Balyröhren gestattet nur ein Rohr aufzustellen. Dies stellt einen Nachteil dar, weil man bei Vergleichsmessungen, wie es z. B. die Henrimethode erfordert, das Rohr immer abnehmen und durch ein anderes ersetzen muß. Um diesem Übel abzuhelfen,



habe ich das Stativ derart modifiziert, daß gleichzeitig zwei Röhren aufgestellt werden können; durch einfaches Kippen kann nach Wunsch das eine oder das andere Rohr in den Strahlengang eingestellt werden. Die Abblendung erfolgt auf die frühere Weise durch eine Wippblende *m*, die sich sehr gut bewährt hat. Das Stativ ist in der Figur abgebildet. Seine Handhabung ist sehr einfach.

Agram (Zagreb), Jugoslavien, den 12. November 1920.
Phys.-Chem. Institut der Kön. Techn. Hochschule.

Die Beleuchtung und Belichtungszeit bei der Mikrophotographie.

Von

G. Hansen.

Mit einer Figur im Text.

Bei der Herstellung mikrophotographischer Aufnahmen muß man auf das Objekt eine möglichst große Lichtmenge konzentrieren, wenn man auch bei stärkerer Vergrößerung mit einigermaßen kurzen Belichtungszeiten auskommen will. Als intensive Lichtquelle kommt in allererster Linie die elektrische Bogenlampe in Frage, aber einmal ist sie an sich heutzutage recht teuer und verbraucht viel Strom, meist nicht unter 1000 Watt; überdies ist sie in der Handhabung nicht übermäßig bequem und erfordert sehr genaue Zentrierung. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man auch mit schwächeren Lichtquellen, wenn man sie gut ausnutzt, ausreichende Beleuchtung erzielen kann. Es ist hierzu notwendig, die Beziehungen zwischen den Konstanten der optischen Elemente, die die Beleuchtung des Objekts im Mikroskop vermitteln, und ihrer Stellung zur Lichtquelle rechnerisch zu ermitteln.

An dem Mikroskop ist ein Kondensor angebracht, ein Linsensystem von großer Öffnung, das in der Objektebene ein Bild der Lichtquelle entwirft. Der in den Kondensor einfallende Lichtkegel muß einen bestimmten Winkel haben und zwar muß diese Winkelausdehnung der Lichtquelle vom Diaphragma aus gesehen mindestens eine solche sein, daß das Bild der Lichtquelle dem jeweiligen objektiven Sehfelde des Mikroskopes an Größe gleichkommt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Teil der Lichtquelle, der in der Objektebene abgebildet wird, strukturlos sein muß, eine Forderung, die bei künstlichem Licht nicht ohne weiteres zu erfüllen ist. Künstliche Lichtquellen besitzen in der Regel eine ausgesprochene Struktur, z. B. das Glühlicht die Geflechtstruktur des Glühstrumpfes, die Nitralampe die Spiralform des Glühfadens. Bevor auf die Art der Lichtquelle und die Regelung des Strahlenganges eingegangen wird, soll die erforderliche Konvergenz des Lichtes rechnerisch bestimmt werden, unter der Voraussetzung, daß die Lichtquelle selbst in der Objektebene des Mikroskopes abgebildet werden kann.

Vorerst ist die Größe dieses, vom Kondensor entworfenen Lichtquellenbildes zu bestimmen. Die Bezeichnungen ergeben sich

aus Fig. 1. Es ist eine Lichtquelle angenommen, deren Entfernung gegen die Brennweite des Kondensors sehr groß ist, so daß ihr Bild in der hinteren Brennebene zustande kommt. Ist der Winkel, unter dem sie erscheint, 2ω, so läßt sich aus der Figur die Beziehung: $y^1 = f^1 \cdot \tan \omega$ ablesen. Diese Formel ist bequem, wenn die an sich ideale Lichtquelle, die Sonne, angewandt werden sollte. In diesem Fall ist $2\omega = {}^1/_2{}^0$. Bei künstlichen Lichtquellen kann

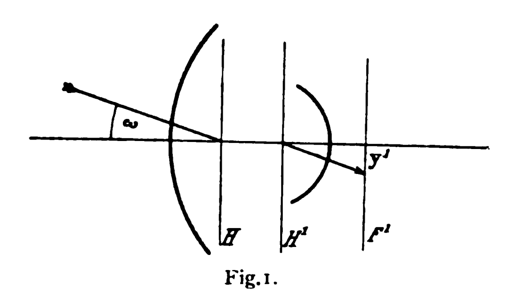


Fig. 1.

man jedoch die Annahme des Zusammenfallens von Brennebene und Bildebene nicht machen. Die dann gültigen Beziehungen sind formuliert in der bekannten Gleichung:

$$\frac{y^1}{y} = \frac{x^1}{f^1} = \frac{f}{x},$$

worin x und x^1 die Abstände des Objekts vom vorderen und die des Bildes vom hinteren Brennpunkt bedeuten. In anderer Form geschrieben:

$$y = y^1 \cdot \frac{f^1}{x^1}, \qquad (1)$$

$$y^1 = y \cdot \frac{f}{x}. \qquad (2)$$

Aus Gleichung (2) berechnet man die Größe des Lichtquellenbildes y^1; x ist gleich dem Abstand der Lichtquelle zu setzen und zwar vom vorderen Brennpunkt des Kondensors gerechnet. Für f setzt man die Äquivalentbrennweite des Kondensors; wird er jedoch als Immersionskondensor verwandt, ist

$$f = f^1 \cdot \frac{n}{n^1}.$$

Nach der oben aufgestellten Forderung soll das Bild der Lichtquelle mindestens so groß sein, wie das objektive Sehfeld. Dieses schwankt aber ziemlich stark, denn es ist für ein und dasselbe Objektiv von dem Durchmesser der Sehfeldblende im Okular abhängig, der aber nicht größer als die innere Weite des Okulartubus,

etwa 20 mm sein kann. Fordert man also eine gleichmäßige Beleuchtung des Bildes, das in der normalen Entfernung vom Objektiv einen Durchmesser von 20 mm hat, so erhält man auf jeden Fall volle Beleuchtung des Sehfeldes. Die normale Entfernung kann man ungefähr gleich 150 mm rechnen. Setzt man in Gleichung (1) $y^1 = 20$, $x^1 = 150$ und $y^1 =$ Äquivalentbrennweite des Objektivs (bei Immersionen auf Öl im Objektraum bezogen), so ergibt die Ausrechnung für y die erforderliche Größe des Lichtquellenbildes.

Die Rechnung ergibt, daß z. B. ein Kondensor von $f = 8$ mm auch mit der starken Immersion von 1,8 mm bei Benutzung des Sonnenlichtes das Bildfeld nicht voll beleuchtet. Es wäre also in diesem Falle notwendig, durch eine Linse ein Bild der Sonnenscheibe zu entwerfen, das dann als Lichtquelle wirkt, und in beliebige Entfernung von dem Kondensor gebracht werden kann. Man benutzt am besten große, langbrennweitige Linsen, deren notwendiger Abstand vom Kondensor sich mit Hilfe der angegebenen Formeln leicht ermitteln läßt. Bei Anwendung einer Hilfslinse von 500 mm Brennweite muß man deren Focus auf 65 mm dem Kondensor nähern, damit die notwendige Beleuchtung des Bildfeldes entsteht.

Wird mit künstlichem Licht gearbeitet, so hat man, wie erwähnt, mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß alle Lichtquellen eine mehr oder minder störende Struktur aufweisen. Man müßte also, wenn man an dem Verfahren festhalten will, die Lichtquelle in der Objektebene des Mikroskops abzubilden, eine genügend strukturlose Matt- oder Milchglasscheibe benutzen, die von der eigentlichen Lichtquelle beleuchtet, ihrerseits als sekundäre Lichtquelle wirkt. Dies läßt sich wegen des großen Verlustes nur bei schwachen Vergrößerungen mit Vorteil anwenden; für starke Vergrößerung ist einzig das von Dr. Köhler angegebene Beleuchtungsverfahren brauchbar. Es besteht darin, daß in der Objektebene des Mikroskops nicht die Lichtquelle, sondern eine Beleuchtungslinse abgebildet wird, und diese wiederum die Lichtquelle in der Blendenebene des Kondensors abbildet. Die Fassung der Beleuchtungslinse wirkt hier als Sehfeldblende; man kann durch Anbringung eines Diaphragmas in unmittelbarer Nähe der Linse die Beleuchtung regulieren.

Es handelt sich nun darum, bei gegebener Ausdehnung der Lichtquelle Größe und Brennweite der anzuwendenden Beleuchtungslinse zu berechnen. Man kommt am einfachsten zum Ziele, wenn

man dies graphisch tut, unter der Voraussetzung, daß das vom Kondensor entworfene Bild der Beleuchtungslinse gleich dem objektiven Sehfelde und das von der Linse entworfene Bild der Lichtquelle gleich der Anfangsöffnung des Kondensors sein muß.

Die Aufstellung einer Osram-Azo-Projektionslampe nach den angeführten Regeln ergab eine gute Beleuchtung. Die Lampe verbrauchte nur 300 Watt, ihr Glühkörper war innerhalb einer Fläche von 2 cm² ausgespannt, und die erforderliche Belichtungszeit mit dunklem Grünfilter bei 1000 maliger Vergrößerung betrug 18 Sekunden. Bei solchen Lampen wirkt allerdings die Struktur des Glühkörpers trotz des Köhlerschen Beleuchtungsverfahrens recht störend, da die fünffache Zickzacklinie der Glühspirale in der hinteren Brennebene des Objektivs erscheint, und besonders bei Abblendung des Kondensors die von feinen Strukturen erzeugten Beugungsbilder eine sehr unregelmäßige Gestalt besitzen. Es muß daher unmittelbar vor den Glühkörper eine Mattscheibe gebracht werden. Da man wegen der meist ziemlich großen Glaskugel die Mattscheibe nicht genügend nahe an den Glühkörper heranbringen kann, würden solche für Mikrophotographie und Projektion bestimmten Lampen vielleicht am besten im Innern der Glaskugel mit einer kleinen Mattscheibe ausgerüstet. — Bei Anwendung von Gasglühlicht ist die Mattscheibe überflüssig, da die Struktur des Glühstrumpfes in so kleinem Maßstabe in der hinteren Brennebene des Objektives erscheint, daß sie nicht stört.

Was nun die Belichtungszeit bei der Mikrophotographie betrifft, so läßt sie sich, wenn einmal für eine Kombination Objektiv-Okular bei einem Kameraauszug experimentell bestimmt, für jede andere Kombination bei gleichbleibender Lichtquelle und Beleuchtungslinse leicht wenigstens annähernd genau vorausberechnen, wodurch Fehlresultate und Plattenverluste zu vermeiden sind. Das Verfahren ist in einer kurzen Veröffentlichung (Photogr. Rundschau 1920, S. 336) angedeutet worden und die Beschreibung soll hier ausführlicher und in etwas veränderter Form wiederholt werden. In den folgenden Betrachtungen ist Farbfilter, Plattensorte und Präparat als konstant angenommen. Mikroskopische Präparate absorbieren im allgemeinen wenig Licht, für Ausnahmefälle wird man die relative Belichtungszeit unschwer schätzen können. Bezüglich der Farbfilter und Plattensorten lassen sich Regeln schwer angeben, denn die Anzahl der möglichen Kombinationen ist sehr groß und jede Platte hat, je nach der Sensibilisierung, für jede Lichtart eine andere Empfind-

lichkeit; in der Praxis werden jedoch kaum mehr als 3 oder 4 Kombinationen in Frage kommen, für die man die Verhältnisse der Belichtungszeiten leicht feststellen kann.

Die Helligkeit des auf der Platte entworfenen Bildes läßt sich nun, nach den gemachten Einschränkungen, darstellen durch den Quotienten aus Kameraauszug und Durchmesser der Austrittspupille des Mikroskops, unter der Annahme, daß die spezifische Helligkeit der Austrittspupille stets dieselbe bleibt. Der Kameraauszug ist in jedem Falle bequem meßbar, nicht so die Austrittspupille; deren Größe hängt vor allem ab von 1. dem Blendendurchmesser im Kondensor, 2. der Brennweite des Kondensors, 3. der Brennweite des Objektivs und 4. der des Okulars. Der Durchmesser der Austrittspupille wird im allgemeinen kleiner als 1 mm sein, man tut daher gut, die Zuordnung der Diaphragmenöffnungen zu den einzelnen Objektiven in Verbindung mit einem mittleren Okular — es sei in der Folge als „Grundokular" bezeichnet — ein für alle mal festzustellen und in eine Tabelle einzutragen. Die Messung kann mittels Mikrometermaßstab auf Glas und Lupe oder nach dem in der Photogr. Rundschau 1920, S. 336 angegebenen Verfahren geschehen. Die Aufstellung der Tabelle, sie sei mit 1 bezeichnet, wird dadurch kompliziert, daß man unter Umständen Kondensoren verschiedener Brennweiten oder — für schwächere Objektive — nur eine Blende ohne Kondensor bei ein und demselben Objektiv anwenden will. Für die stärkeren Objektive allerdings wird wohl der normale zwei- oder dreilinsige Kondensor allein in Frage kommen. Bei den schwachen Systemen dagegen ist es meist wünschenswert, um die Beleuchtung genügend sicher regeln zu können, das Bild des Diaphragmas in kleinerem Maßstabe in der Eintrittspupille zu haben, man wird also ohne Kondensor und mit annähernd parallelem Licht arbeiten. Bei einem Abstand des Diaphragmas von der Tischebene von 30 mm und einem größten Diaphragmenhalbmesser von 15 mm wird man die Helligkeit der Objektive mit Aperturen von weniger als 0,44 voll auszunützen vermögen. Denn die Tangente des halben Öffnungswinkels des beleuchtenden Büschels ist in diesem Falle gleich 0,5, der sinus nahe gleich 0,44. —

Die gedachte Tabelle 1 wird also am Kopfe die Bezeichnungen der Objektive tragen, an der Seite die Zahlen der Diaphragmeneinstellung. Im allgemeinen ist an der Irisblende des Beleuchtungsapparates eine willkürlich geteilte Skala vorhanden, wenn nicht,

läßt sie sich leicht anbringen. In die Tabelle sind die ermittelten Werte für die Durchmesser der Austrittspupille einzutragen, die sich für Objektive mit geringerer Apertur als 0,44 ohne Kondensor verstehen und zwar alle in bezug auf das Grundokular. In der nachstehenden Tabelle 1 sind als Beispiele die Werte angegeben,

Tabelle 1.

Blendenzahlen	Objektive			
	4	6	7	1/12"
0				0,62
1	1,25	1,00	0,77	0,45
2	1,10	0,80	0,60	0,37
3	0,85	0,60	0,45	0,28
4	0,63	0,45	0,32	0,20
5	0,43	0,32	0,25	
6	0,30	0,22		

die für drei Trockensysteme und eine Immersion ermittelt wurden. — Die Tabelle 2 bedarf keiner Erläuterung, sie gibt das Öffnungsverhältnis an, und ist für jede Apparatur gültig. —

Tabelle 2.

Größe der Austrittspupille	Kameraauszug				
	200	250	300	400	500
0,2	1000	1250	1500	2000	2500
0,3	670	835	1000	1330	1670
0,4	500	625	750	1000	1250
0,5	400	500	600	800	1000
0,6	330	415	500	670	830
0,7	285	360	430	570	715
0,8	250	312	375	500	625
0,9	222	278	333	444	555
1,0	200	250	300	400	500
1,1	182	228	273	365	455
1,2	167	208	250	333	417
1,3	154	193	231	308	385

Tabelle 3 gibt die relativen Belichtungszeiten an; um daraus eine Belichtungstabelle zu machen, bestimmt man experimentell die richtige Belichtungszeit für irgendein Öffnungsverhältnis, dividiert die so erhaltene Sekundenzahl durch diejenige Ziffer, die in der Tabelle dem gewählten Öffnungsverhältnis entspricht. Multipliziert man nun mit diesem Quotienten sämtliche Zahlen, die die

Tabelle unter „Relative Belichtungszeit“ angibt, so bedeuten die Zahlen die Belichtungszeiten in Sekunden, wenn an der Stärke und Farbe des in den Kondensor einfallenden Lichtes nichts geändert

Tabelle 3.

Öffnungsverhältnis	Relative Belichtungszeit	Öffnungsverhältnis	Relative Belichtungszeit
100	1/4	600	9
150	0,56	700	12 1/4
200	1	800	16
250	1,56	900	20 1/4
300	2 1/2	1000	25
350	3 1/2	1200	36
400	4	1400	49
450	5 1/2	1600	64
500	6	1800	81
550	7 1/2	2000	100

wird. Die wiedergegebene Tabelle 4 ist wiederum nur ein Beispiel; sie gibt an, mit welcher Zahl die für das Grundokular gefundene Belichtungszeit zu multiplizieren ist, wenn mit einem anderen als diesem photographiert werden soll. Diese Umrechnungsfaktoren lassen sich leicht aus den Vergrößerungszahlen ableiten, die die

Tabelle 4.

Okular-Bezeichnung	1	3	Grund-Okular	5	Compens. 18
Umrechnungsfaktor	1/4	1/2	1	1 1/2	5

Okulare mit demselben Objektiv ergeben, denn die Belichtungszeiten verhalten sich wie die Quadrate dieser Vergrößerungszahlen.

Es sei kurz ein Beispiel angeführt, das die Anwendung der vier Tabellen zeigt. (Die Ziffern in Tabelle 3 sind als tatsächliche Belichtungszeiten angenommen.) Es soll eine Aufnahme gemacht werden mit Blende 2, Objektiv Nr. 6, Okular 3 und einem Kameraauszug von 400 mm. Die Größe der Austrittspupille mit dem Grundokular wäre 0,8 mm (Tab. 1), das Öffnungsverhältnis wird bei dem gegebenen Kameraauszug gleich 1 : 500 (Tab. 2) und die Belichtungszeit für das Grundokular aus Tab. 3 als 6 Sekunden gefunden. Für Okular 3 ist dieses Resultat zu halbieren, man muß also 3 Sekunden belichten, wenn alle übrigen Verhältnisse die gleichen sind, unter denen Tab. 3 aufgestellt wurde.

Es ist nun die Frage, ob die spezifische Helligkeit der Austrittspupille für alle Objektive und Okulare dieselbe ist. Diese Frage ist natürlich zu verneinen. Eine Abweichung tritt hauptsächlich durch die verschieden großen Lichtverluste (Absorption und Reflexion) innerhalb verschiedener Objektive und Okulare ein. Schwache Objektive haben 4 Flächen gegen Luft, starke deren bis zu 8 und 10, an deren jeder 4—5 % des einfallenden Lichtes verloren gehen; bei größeren Einfallswinkeln nach dem Rande zu ist der Verlust noch größer. Dasselbe gilt von den Okularen und Kondensoren. Im ganzen ergibt sich, daß die spezifische Helligkeit der Austrittspupille bei stärkeren Objektiven, Kompensationsokularen, achromatischen Kondensoren geringer ist, als bei schwachen Objektiven und Okularen ohne Kondensor. — Trotzdem wird man imstande sein, mit Hilfe der beschriebenen Tabellen die Belichtungszeit für jeden Fall annähernd richtig voraus zu bestimmen.

Literaturverzeichnis.

Wissenschaftliche Photographie.

Photographische Optik.

Pritschow, Die Linsenformel und ihre Beziehung zur Kinotechnik. Phot. Ind. 1920, 524.

K. W. F. Kohlrausch, Über die sphärische Korrektur von photographischen Objektiven. Sitzungsber. Wien. Akad. 1920.

L. Burmester, Über den optischen Ausgleich in der Zeitlupe. Sitzungsber. Bayr. Akad. (Math. nat. Kl.) 1920.

S. M. Collins, Die Tiefenschärfe und ihre graphische Darstellung. Brit. J. 1920, 659; 676.

Apparate; Aufnahmeverfahren.

H. Schulz, Über Belichtungstabellen für photographische Aufnahmen. Phot. Korr. 1920, 241.

J. W. Bagley, Kartographische Aufnahmen mit der Panorama-Kamera. Brit. J. 1920, 751, 767, 784, 796.

Photographische Schichten.

A. Donald Neil und **A. W. Strewart,** Ein neues photographisches Phänomen. J. Chem. Soc. **115**, 973, 1919; Phot. Korr. 1920, 216.

Lüppo-Cramer, Zur Empfindlichkeitsverringerung des Bromsilbers durch Amidol und verwandte Substanzen. Phot. Ind. 1920, 664.

B. V. Storr, Die Materialien und die Vorgänge in der Photographie. Bull. Soc. Fr. Phot. 1920, 65 (Sammelreferat über 1918).

H. G. Cannon, Neue Beobachtungen über den Russell-Effekt. Brit. J. 1920, 276.

R. Renger-Patzsch, Die Plattennot und das Papier-Aufsichtsnegativ. Phot. Ind. 1920, 602; dazu auch **Kieser,** Phot. Ind. 1920, 442; **Lüppo-Cramer,** Phot. Ind. 1920, 702. — Über Bayers „Plattenfort" s. Phot. Ind. 1920, 707.

O. Bloch und **F. F. Renwick,** Das Verhalten der photographischen Platten gegen X-Strahlen. Trans. Farad. Soc. 15 (2) 40.

R. E. Slade, Die Kolloidchemie in der Photographie. Brit. J. 1920, 645.

Frank E. Ross, Kontraktion und Distorsion des Bildes auf photographischen Platten. Astrophys. J. 1920, 98. — Photographische Schärfe und Auflösungsvermögen. Astrophys. J. 1920, 201.

L. P. Clerk, Die neuen Lumière-Platten „SE" (orthochromatisch, ohne Lichtfilter) und „Porträt B" (orthochromatisch rapid.). Bull. Soc. Fr. Phot. 1920, 54.
K. Kieser, Die Herstellung halbmatter Entwicklungspapiere. Phot. Ind. 1920, 491.
F. Hansen, Eine neue photographische Technik („Ahrletypie", Dauerbilder mit Metalluntergrund). Phot. Ind. 1920, 507.

Sensitometrie; Schwärzungsgesetz.

L. A. Jones, Die photographische Wiedergabe von Tonwerten. J. Franklin Inst. **189**, 469, 1920; Chem. Zentr. 1920, IV, 236.
R. Renger-Patzsch, Die Steigerung der Empfindlichkeit panchromatischer Handelsplatten durch das Ammoniak-Vorbad. Phot. Ind. 1920, 700; s. auch Phot. Korr. 1920, 275.
J. M. Eder, Graukeil-Sensitometer Eder-Hecht. Phot. Korr. 1920, 304 (s. auch ebenda 251 ff.). — Wie sollen die farbigen Lichtfilter am Sensitometer beschaffen sein? Phot. Rundschau 1920, 281.
Lüppo-Cramer, Aufhebung der Solarisation durch halogenabsorbierende Substanzen. Phot. Ind. 1920, 506.
L. A. Jones und **N. Deisch,** Die Messung der Körnigkeit in photographischen Schwärzungen. Brit. J. 1920, 689, 706; s. auch Bull. Soc. Fr. Phot. 1920, 206.
Frank E. Ross, Photographische Photometrie und Purkinje-Effekt. Astrophys. J. 1920. 86.
K. Kieser, Ein Glanz- und Schwärzungsmesser für photographische Papiere. Phot. Korr. 1920, 287.
F. Formstecher, Die Aufzeichnung der charakteristischen Kurve im Auskopierprozeß. Phot. Korr. 1920, 191.
R. Renger-Patzsch, Experimente mit Bromsilber- und Gaslichtpapieren. Phot. Ind. 1920, 564, 583.

Latentes Bild.

F. F. Renwick, Das latentente Bild. Brit. J. 1920, 463. S. dazu **Lüppo-Cramer,** Phot. Korr. 1920, 259, 285; **S. E. Sheppard,** Brit. J. 1921, 4.

Sensibilisierung.

J. G. Capstaff und **E. R. Bullock,** Über die Erzielung panchromatischer Sensibilisierung ohne Farbstoffe. Brit. J. 1920, 719 (mittels Natriumbisulfit; s. dazu **F. F. Renwick,** Brit. J. 1920, 743).
A. u. **L. Lumière** und **H. Barbier,** Über die sensibilisierenden Eigenschaften einer neuen Farbstoffklasse. Bull. Soc. Fr. Phot. 1920, 182. S. Phot. Korr. 1920, 312.
Elliot Q. Adams und **Herbert L. Haller,** Die Kryptocyanine, eine neue Reihe von Sensibilisatoren (Sensib. bis 740). Journ. Amer. Chem. Soc. 1920, 2661.

Negativverfahren.

F. Hofmann, Über die Behandlung extrem belichteter photographischen Platten. Phot. Rundsch. 1920, 204.
J. H. Christensen, Entwickler mit Gelatinehärtung. Phot. Rundschau 1920, 212.
L. Lobel, Über die Bildung von kolloidem Silber in Entwicklern. Bull. Soc. Fr. Phot. 1920, 21.
S. E. Sheppard und **G. Meyer,** Chemische Induktion bei photographischer Entwicklung; I. Induktion und Watkinsscher Faktor. J. Amer. Soc. **42.** 689, 1920; Chem. Zentr. 1920, IV, 312. (Über die Entwicklung nach Zeit mit verdünnten und konzentrierten Entwicklern s. auch Phot. Korr. 1920, 257 und Brit. J. 1920, 476.)
A. Seyewetz, Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnisse von den photographischen Entwicklersubstanzen. Bull. Soc. Fr. Phot. 1920, 129.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XX. Band. Heft 11 u. 12.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

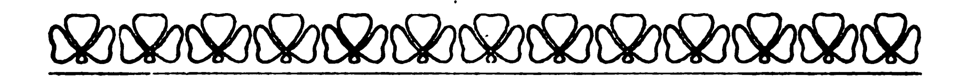
K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1921

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

12 Hefte bilden einen Band.
Preis des Bandes M. 40.—. Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.
Ausgegeben im Mai 1921.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Titel, Inhaltsverzeichnis, Namen- und Sachregister des XX. Bandes.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Hans Arens, Untersuchungen über Schwärzungskurven. (Mit 4 Figuren.)
Wilh. Frese, Über Passivität und Lichtelektrizität.
Chr. Winther, Über zwei eigentümliche Lumineszenzen. (Mit 5 Figuren.)
F. Hauser, Über die Bestimmung der Belichtungszeit bei mikrophotographischen Aufnahmen, Vergrößerungen, sowie Abzügen auf Entwicklungspapieren und Diapositiven. (Mit 1 Figur.)

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an
Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.
Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XX. Band. 1921. Heft 11 u. 12.

Der Poleffekt im Bogenspektrum des Mangans.

Von

Sophie Brendel-Wirminghaus.

Das Problem der Konstanz der Wellenlängen ist wohl dasjenige, das in den letzten Jahren am häufigsten Anlaß gegeben hat zu eingehenden spektroskopischen Untersuchungen. Es ist dies auch eine Frage, die nicht nur von theoretischem Interesse, sondern auch für die Fortschritte in der Astrophysik von großer Bedeutung ist. Sind wir doch heute schon in der Lage, aus der Veränderung der Wellenlängen die Bewegung der Fixsterne oder den Druck und die Temperatur auf den Gestirnen zu bestimmen.

Die Voraussetzung für alle diese Untersuchungen ist aber eine genaue Kenntnis der Wellenlängen unter bekannten Bedingungen; und zwar muß die Genauigkeit einige Tausendstel einer Angströmeinheit betragen. Infolge der hohen Dispersion unserer neuzeitlichen Apparate und der Einführung eines ausgezeichneten Normalensystems sind wir heute in der Lage, derart exakte Wellenlängenbestimmungen auszuführen.

Bis zum Jahre 1910 wurden allen Messungen die Rowlandschen Normalen zugrunde gelegt. Aber alle Messungen, die gemacht wurden, erreichten bei den einzelnen Beobachtern nicht die gewünschte Genauigkeit. Es war dies darauf zurückzuführen, daß die Rowlandschen Normalen größere Fehler zeigten als man ursprünglich angenommen hatte. Fast sämtliche Normalen zeigten eine einheitliche Abweichung teils nach kürzeren, teils nach größeren Wellenlängen, einige Linien hatten sehr ungenaue Werte. Da außerdem verschiedene Beobachter nicht dieselben Rowlandschen Normalen für ihre Messungen benutzt hatten, so mußten sich größere Differenzen ergeben zwischen mehreren Messungen ein und desselben Spektrums. Seit diese Fehlerquellen erkannt waren, machte es sich die International Union for cooperation in solar research zur Aufgabe, ein neues Normalensystem aufzustellen, das sich auf die rote

Cd-Linie bezieht. Diese Linie ist interferometrisch absolut genau gemessen worden, zuerst von Michelson, später von Bénoit und Fabry und Pérot. Ihr Wert ist $\lambda = 6438{,}4696$ A.-E. Nach dieser Normalen erster Ordnung bestimmte man interferometrisch die Normalen zweiter Ordnung; dieses sind Eisenlinien, die einen Abstand von nicht mehr als 50 A.-E. voneinander haben und die sich durch ihre Schärfe und Intensität besonders als Normalen eignen. Die Verwendung der Eisenlinien als Normalen war auch deshalb besonders naheliegend, weil sie in genügender Zahl und Schärfe über den ganzen Spektralbereich verteilt liegen. Die interferometrischen Messungen wurden ausgeführt von Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund, und die Mittelwerte aus diesen Messungen als Normalen angenommen. Durch dieses neue Normalensystem war es gelungen, die Messungen so zu verbessern, daß die Wellenlängen bis auf wenige Tausendstel genau bestimmt werden konnten. Infolge der ausgezeichneten Apparate und der sicheren Meßmethoden sind wir heute in der Lage, schon ganz geringe Linienverschiebungen festzustellen, und man darf wohl erwarten, daß man in nicht allzu langer Zeit die Frage nach der Konstanz der Wellenlängen restlos beantworten kann.

Bis heute wissen wir mit Sicherheit, daß drei Faktoren die Lage der Spektrallinien beeinflussen. Zunächst ändert sich die Wellenlänge mit der Bewegung der Lichtquelle auf den Beobachter zu oder in entgegengesetzter Richtung, weil hierdurch eine scheinbare Änderung der Schwingungszahl auftritt (Dopplereffekt). Dann hat Zeemann gefunden, daß in einem starken magnetischen (oder elektrischen) Feld die Lage der Spektrallinien beeinflußt wird. Außerdem fanden Humphreys[1, 2]) und Mohler die Abhängigkeit der Wellenlänge von dem äußeren Druck. Um jedoch Verschiebungen von einigen Hundertstel einer A.-E. zu bekommen, mußten sie einen Druck von mehreren Atmosphären anwenden. Dieselben Forscher machten auch Untersuchungen über den Einfluß der Dampfdichte und Stromstärke auf die Lage der Linien, fanden jedoch keine Verschiebungen. Auch für die beiden Pole des Bogens fanden sie dieselben Wellenlängen. Von anderer Seite wiederum wurde Linienverschiebung gefunden bei Selbstinduktion[3, 4]) oder verschiedener Dampfdichte.[5–8]) Auch die Frage der Verschiedenheit zwischen Funken[3, 9–12]) und Bogenspektrum in bezug auf die Lage der Spektrallinien wurde teils bejahend, teils verneinend beantwortet.

Auffallend ist die Tatsache, daß sich schon bei anscheinend gleichen Bedingungen im Bogen überraschende Unterschiede zwischen den Werten verschiedener Autoren ergeben haben. Als Goos[13, 14]) zur Bestimmung der Normalen dritter Ordnung Linien im Eisenspektrum maß, zeigten seine Werte Abweichungen bis zu 0,04 A.-E. von denen Kaysers. Die Resultate mußten um so mehr überraschen, da sowohl Kayser als auch Goos angaben, bis auf wenige Tausendstel genau gemessen zu haben. Um den Grund für diese Abweichungen zu finden, machte Goos einige interferometrische Messungen. Dabei fand er, daß die Linien im allgemeinen ihr Aussehen ändern, wenn man den Bogen kürzer oder länger hält. Um schärfere Interferenzen zu bekommen, mußte der Bogen mehr ausgezogen werden, ungefähr bis auf 9 mm. Die bei kurzem Bogen auftretende Verbreiterung der in Frage kommenden Linien muß also eine Verschiebung der Linien verursachen, je nachdem sie symmetrisch oder unsymmetrisch ist. Versuche am Konkavgitter bestätigten seine Behauptung. Die Linien ergaben bei Aufnahmen mit einem Bogen von 3 mm im allgemeinen eine Verschiebung nach Rot und zwar bis zu 0,025 A.-E. Da Kaysers Werte zwischen denen von Goos liegen, mußte er mit einem Bogen von mittlerer Länge gearbeitet haben. Goos spricht die Vermutung aus, daß nicht nur die Länge des Bogens von Einfluß auf die Wellenlänge ist, sondern auch die Änderung der Stromstärke und Spannung und wenn man das Licht von den Elektroden zur Belichtung wählt. Seine späteren Versuche in dieser Richtung ergaben, daß Poleffekt und verschiedene Stromstärke dieselbe Verschiebung ergeben wie die Druckverschiebung bei St. John and Ware. Er nimmt an, daß diese Verschiebungen ihre Ursache haben in Druckdifferenzen im Bogen. Da bei höherer Stromstärke mehr Eisen verdampft, sei der Druck im Bogen infolge größerer Dampfdichte erhöht; außerdem ist er am negativen Pol größer als am positiven.

Andere interessante Arbeiten über die Frage der Konstanz der Wellenlängen liegen uns vor von Gale und Adams[16, 17]) und St. John and Ware.[18, 19]) Beide Abhandlungen bringen Resultate über die Druckverschiebung im Eisenspektrum. Gale und Adams arbeiten mit einem Überdruck von 9 Atm. und finden den Humphreyseffekt wenigstens qualitativ bestätigt. Die Druckverschiebung ist nicht für alle Linien eine konstante Größe, sondern veränderlich von Linie zu Linie. Sie teilen ihre Linien je nach der Größe der Verschiebung ein in die Gruppen *a*, *b*, *c*, und *d* und definieren sie

folgendermaßen: „Group a consists mainly of the low temperature „flame“ lines. The average displacement for this group at λ 5000 is between 0,003 and 0,004 A. For group *b* the displacements are large, and for groups *c* and *d* larger yet, averaging in the case of group *d* about 0,02 A per atmosphere. The lines of groups *c* and *d* become very wide and diffuse under pressure.“ Alle Linien haben also die Eigenschaft, sich bei höherem Druck nach größeren Wellenlängen zu verschieben. Anders verhalten sich die Linien der Gruppe *e*, die St. John und Ware noch hinzufügten. Sie haben die Eigenschaft, sich bei Druck nach Violett zu verschieben. „Group *e*... consisting of lines that remain bright and are greatly displaced to the violet and unsymmetrically widened to the violet under pressure.“ Im übrigen fanden sie aber die Resultate von Gale und Adams bestätigt, trotzdem sie mit viel geringeren Druckdifferenzen arbeiteten. Sie machten ihre Aufnahmen teils auf dem Mt. Wilson (1800 m) und teils in Pasadena (250 m). Es ergab sich für die Linien der Gruppe *e* eine Verschiebung von 0,064 A.-E. pro Atmosphäre. In einer späteren Arbeit untersuchten Gale und Adams ebenfalls die Linien der Gruppe *e*, die sie auf früheren Platten nicht messen konnten, da sie infolge zu hohen Druckes zu sehr nach Violett verbreitert und verwaschen waren. Bei geringerem Druck fanden sie ebenfalls eine Verschiebung nach Violett, die aber im Mittel nur 0,016 A.-E. pro Atmosphäre beträgt. Seltsamerweise finden alle Beobachter quantitativ sehr abweichende Werte für die Druckverschiebung pro Atmosphäre.

Eine Fortsetzung der Versuche von Goos über den Einfluß der Bogenlänge auf die Konstanz der Wellenlängen bildet die Arbeit von Lang[20]), die 1914 erschienen ist. Das Ziel seiner Arbeit war, „festzustellen, ob und in welcher Weise die Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens abhängig sind von den Veränderungen, die den in freier Luft brennenden Bogen betreffen können, also von der Stromstärke, der Spannung, der Bogenlänge und von der Stelle des Bogens, der die zu untersuchende Strahlung entstammt.“ Während Goos hauptsächlich im grüngelben Spektralbereich arbeitete, dehnte Lang seine Untersuchungen auch auf den ultravioletten Teil des Eisenspektrums aus, da in diesem Bereich sich große Unterschiede in den Resultaten von Fabry und Buisson einerseits und Eversheim andererseits gezeigt hatten. Er findet im grüngelben Bereich gute Übereinstimmung mit Goos, sowohl qualitativ als auch quantitativ. Auch bei ihm zeigen die Linien der Gruppe *d* eine Verschiebung

nach Rot, die der Gruppe *e* nach Violett. Ebenso wie Goos führt Lang die Veränderung der Wellenlänge bei kurzem und langem Bogen auf Druckdifferenzen im Bogen zurück und zieht zum Vergleich die Werte der Druckverschiebung von St. John und Ware an, die mit seinen Resultaten recht gute Übereinstimmung zeigen. Bei seinen Versuchen über den Einfluß der Stromstärke findet er, daß die auftretende Verschiebung — natürlich innerhalb der Fehlergrenze — mit der Druckverschiebung identisch ist. Ebenso treten bei Belichtung aus verschiedenen Teilen des Bogens dieselben Verhältnisse auf. Die *d*-Linien werden am negativen Pol, entsprechend der größeren Dampfdichte und somit auch dem größeren Druck nach Rot, die Linien der Gruppe *e* nach Violett verschoben, wenn auch die Abweichung zahlenmäßig nur halb so groß ist. Es entspricht also erhöhtem Druck der kurze Bogen, größere Stromstärke und die Strahlung vom negativen Pol; und umgekehrt niedrigem Druck der lange Bogen, geringere Stromstärke und die Strahlung vom positiven Pol. Im grüngelben Spektralbereich findet Lang ebenfalls eine Verschiebung bei den angegebenen Bedingungen. Auffallenderweise ändern auch hier wieder fast ausschließlich die Linien ihre Wellenlänge, die unscharf werden und sich verbreitern. In der Richtung entsprechen die Verschiebungen denen im grüngelben Teil, sind aber zahlenmäßig viel geringer wie dort. Lang führt die Veränderlichkeit der Linien in diesem Spektralbereich auf ungenaues Messen zurück, weil hier die Linien der Gruppen *d* und *e* im allgemeinen noch viel mehr das Bestreben zeigen, sich zu verbreitern und unscharf zu werden als im ultravioletten Teil; außerdem haben viele von diesen unscharfen Linien konstante Werte ergeben. Sollten all diese Verschiebungen, speziell die im ultravioletten Spektralbereich auf Druckdifferenzen im Bogen zurückzuführen sein, so muß man annehmen, daß diese bis 1 Atmosphäre beträgt. Versuche, den Druck im galvanischen Bogen zu bestimmen, sind von verschiedenen Seiten unternommen worden, haben aber bis jetzt zu keinem einstimmigen Ergebnis geführt. Dewar fand an der Anode einen Überdruck von nur $^1/_{10}$ mm Quecksilber. Es ist wohl ohne weiteres einleuchtend, daß solche geringe Druckdifferenzen im Bogen eine Verschiebung von 0,034 A.-E., wie Lang sie gefunden hat, kaum verursachen können. Wie weit die Behauptung, daß Druckverschiebung und Verschiebung im offenen Bogen identisch sind, wie auch Lang annimmt, müssen noch viel eingehendere Untersuchungen ergeben.

Eine Arbeit in diesem Sinne haben St. John und Babcock[21]) veröffentlicht. Sie suchen nach dem Zusammenhang zwischen Druckverschiebung und Poleffekt. Außerdem hatten sie es sich zur Aufgabe gemacht, andere Bedingungen im offenen Bogen zu prüfen, die eventuell eine Verschiebung verursachen könnten. Sie untersuchten zunächst den Poleffekt bei solchen Linien, die große Druckverschiebung aufweisen; doch zeigte es sich, daß die Wellenlänge vieler dieser Linien konstant bleibt. Sie prüften im ganzen 1570 Linien; 1200 von diesen sind frei von Poleffekt, zeigen aber dennoch Druckverschiebung. Es muß also der Druckunterschied im Bogen so unwesentlich sein, daß er keine Verschiebung der Linien verursachen kann. Außerdem zeigen sie, daß Poleffekt und Druckverschiebung bei entsprechenden Linien nicht korrespondieren. Wäre dies der Fall, so müßte an derselben Stelle des Bogens gleichzeitig ein Druck von 2,6, 2,1 und 1 Atmosphäre sein. Nach Gale und Adams ist die Veränderung der Wellenlänge infolge des Druckes proportional dem Kubus der Wellenlänge, sie konnten alle Druckverschiebungen unter dieses Gesetz einordnen. St. John und Babcock stellen fest, daß der Poleffekt diesem Zwecke nicht folgt; so scheint auch hierdurch bewiesen zu sein, daß Poleffekt und Druckverschiebung nicht identisch sind. Außerdem machten St. John und Babcock noch Versuche bei verschiedener Dampfdichte, Stromstärke und Temperatur, fanden aber keine Veränderung der Wellenlängen. Folglich können auch diese Bedingungen nicht die Ursache des Poleffektes sein.

Die Annahme scheint sehr berechtigt zu sein, daß auch die Spektren aller anderen Elemente veränderliche Linien zeigen. Daher liegt es auf der Hand, auch diese Spektren, ebenso wie das des Eisens, unter verschiedenen Bedingungen genau zu untersuchen. Eine solche Arbeit liegt uns vor von W. T. Whitney, die 1916 erschienen ist. Er untersucht den Poleffekt im Calciumbogen. Seine Ergebnisse stehen in bemerkenswertem Gegensatz zu den bisherigen Resultaten. Während Goos, St. John und Babcock und auch Lang fanden, daß der positive wie der negative Pol eine Verschiebung der Linien nach der gleichen Richtung verursachen, ergeben die Messungen von Whitney eine entgegengesetzte Verschiebung an den beiden Polen. Am negativen Pol verschieben sich die Linien nach Violett, am positiven Pol nach Rot, und zwar ist die Abweichung am positiven Pol größer als am negativen. Doch findet Whitney einige Linien, die sich gerade umgekehrt verhalten wie die eben beschriebenen.

Es dürfte dies ein Analogon sein zu den Werten der Gruppe *d* und *e* im Eisenspektrum. Nach Whitney hängt der Poleffekt ab von der Intensitätszunahme längs des Bogens. Im Calciumbogen ist am negativen Pol eine längere Belichtung notwendig als in der Mitte des Bogens, und hier eine längere als am positiven Pol. Je größer die Belichtungszeit, je geringer also die Intensität an der Stelle des Bogens ist, um so geringer ist auch die Verschiebung der Linien. St. John und Babcock fanden für die Mitte des Bogens längere Belichtungszeit als für die beiden Pole. Die von ihnen gefundenen Werte für Verschiebung der Linien wären also ebenfalls ein Beweis für die Behauptung Whitneys, daß der Poleffekt abhängig ist von der Amplitude der Elektronenschwingungen. Noch ein Punkt wäre zu erwähnen in der Arbeit von Whitney, der in Widerspruch steht mit den Ergebnissen von St. John und Babcock. Diese behaupteten, daß sich der Poleffekt dem Gesetz der Druckverschiebungen nicht einordnen läßt. Nach Whitney ist der Poleffekt umgekehrt proportional der Kubuswurzel aus der Wellenlänge; mithin ist er auch proportional der Druckverschiebung, da diese dem Kubus der Wellenlänge proportional ist.

Es ist auffallend, daß bei allen Arbeiten über Verschiebungen und speziell über Poleffekt sogar im Prinzip nur sehr wenig übereinstimmende Resultate gefunden worden sind. Einen kleinen Beitrag zur Klärung dieser Fragen soll vorliegende Arbeit bilden. Auf gütige Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Kayser habe ich es mir zur Aufgabe gmacht, das Bogenspektrum des Mangans auf Poleffekt und Veränderlichkeit bei verschiedener Stromstärke zu untersuchen.

Wegen des Reichtums an Linien habe ich zwei Spektralbereiche zu meinen Untersuchungen ausgewählt, den ultravioletten von λ 3130 bis λ 3600 und den grüngelben von λ 4700 bis λ 5600. Bei allen Linien fand ich ausgezeichnete Übereinstimmung der Werte bei den verschiedenen Bedingungen, habe also eine Beeinflussung der Wellenlänge durch Bedingungen im offenen Bogen nicht finden können. Es ist auffallend, daß alle Beobachter eine Veränderung der Wellenlänge fast ausschließlich bei schwachen und unscharfen Linien festgestellt haben. Daß sich bei allen Bedingungen scharfe und gut meßbare Linien ergeben haben, mag wohl der Grund sein, daß ich im Manganspektrum keine Veränderlichkeit der Wellenlänge gefunden habe. Ich möchte mich daher der Ansicht von Kayser über Verschiebungen anschließen, der sie auf unsymmetrische Verbreiterung und Nichterkennen des Intensitätsmaximus zurückführt.

Apparat und Methode.

Es ist ja ohne weiteres klar, daß, wenn man die Realität der Verschiebungen feststellen will, man bei seinen Arbeiten die allergrößte Sorgfalt gebrauchen und vor allem beim Entwerfen des Vergleichsspektrums die sicherste Methode anwenden muß. Der zweckmäßigste Weg wäre hierbei der, mittels Plangitter das Spektrum zu entwerfen, weil man in diesem Falle in der Lage ist, das zu untersuchende wie das vergleichende Spektrum gleichzeitig und doch getrennt auf die Platte zu werfen. Dadurch wird auch der Übelstand behoben, daß bei allzu langen Aufnahmen die Temperatur im Gitterraum sich ändert und durch Ausdehnung des Gitters die Spektren sich gegeneinander verschieben. Ein Plangitter benutzten St. John und Babcock[21]) zu ihren Aufnahmen. Sie ließen das Licht aus der Mitte des Bogens, welches die Normalen lieferte, direkt auf den Spalt fallen, während das Licht von den anderen Stellen des Bogens durch zwei totalreflektierende Prismen auf den Spalt geworfen wurde. Es hatte sich herausgestellt, daß für verschiedene Stellen des Bogens die Belichtungszeiten verschieden waren, wenn man die gleichen Intensitäten erhalten wollte. Um aber dennoch die verschiedenen Aufnahmen zu gleicher Zeit anfangen und endigen zu können, brachten St. John und Babcock vor den beiden Prismen einen rotierenden Sektor an. Auf diese Weise war die eine Belichtung fortdauernd, während die andere durch Umdrehung des Sektors unterbrochen war. Der Spalt lag normal zur Achse des Bogens, so daß man alle Zonen des Bogens gut herausgreifen konnte. Anders war die Arbeitsmethode von Whitney[22]), dem kein Plangitter zur Verfügung stand. Er machte seine Aufnahmen an einem Rowlandschen Konkavgitter, dessen Dispersion so groß war, daß 1 mm 1,32 A.-E. entsprachen. Er war daher genötigt, das Vergleichsspektrum nach dem zu untersuchenden Spektrum zu photographieren. Trotz größter Vorsicht zeigten seine Platten immer wieder eine Verschiebung des Eisenspektrums gegen das Calciumspektrum, die er auf folgende Tatsache zurückführen konnte. Er mußte während einer Aufnahme einen Teil der Platte durch einen Schieber abblenden. Da dieser auf derselben Unterlage ruhte wie die Platte selbst, trat durch die Erschütterung beim Herausziehen oder Hineinstecken des Schiebers eine, wenn auch minimale Verschiebung der Spektren gegeneinander auf. Um diese nun zu beseitigen, konstruierte er sich einen neuen Schieber, der auf einer eigenen Unterlage aufmontiert war, so daß er nur mit der Zementunterlage des ganzen Gitterraumes in Ver-

bindung stand. Der Schieber war ein Messingzylinder, der 53 cm lang war und einen Durchmesser von 10 cm hatte. Er war so aufmontiert, daß er horizontal um seine Achse drehbar war. Er hatte zwei horizontale Schlitze, die so breit wie die Platte waren. Diese Schlitze waren in ihrer Höhe regulierbar, so daß bis vier Spektren auf eine Platte geworfen werden konnten. Trotzdem sich der Zylinder sehr nahe vor der Platte befand, war er doch ganz unabhängig von ihr und konnte eine mechanische Verschiebung nicht mehr verursachen.

Ich machte meine Aufnahmen an dem großen Rowlandschen Konkavgitter des Physikalischen Instituts in Bonn. Sein Krümmungsradius beträgt 6,34 m und es besitzt 20000 Furchen pro inch (= 2,56 mm), also ungefähr 800 Furchen pro mm. Die Dispersion des Gitters ist so groß, daß in der zweiten Ordnung einer A.-E. ungefähr 1 mm entspricht. Genaue Angaben über die Abneysche Aufstellung des Gitters gibt Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie[23]) und ebenso Konen[24]) in einer kleineren Abhandlung, so daß es sich für mich erübrigt, hier näher darauf einzugehen. Außerdem ist über die Justierung des Gitters und des Spaltes in früheren Arbeiten so ausführlich berichtet worden, daß ich von einer Besprechung derselben absehen kann.

Als Lichtquelle diente mir eine Bogenlampe, die in horizontaler wie vertikaler Richtung gut regulierbar war. Um alles schädliche Licht vom Gitter fern zu halten, brannte sie in einem geschlossenen Gehäuse. Durch ein Rohr wurden die sich bildenden Dämpfe mittels Ventilator abgesaugt. Das Licht fiel durch eine kleine Öffnung in der Vorderseite des Gehäuses durch eine Linse von 30 cm Brennweite auf den Spalt. Die Bogenlänge betrug 5—6 mm, auf dem Spalt wurde ein zwei- bis dreifach vergrößertes Bild entworfen. Für die verschiedenen Aufnahmen wurden zwei Drittel des Bildes durch einen Schwalbenschwanz abgeblendet, so daß man jede Stelle des Bogens gut getrennt untersuchen konnte.

Die Aufnahmen wurden in der zweiten Ordnung gemacht, mit Ausnahme des ultravioletten Bereiches von λ 3100 bis λ 3300, der in erster Ordnung photographiert wurde. Im ultravioletten Teil des Spektrums wurde eine Quarzlinie benutzt; in höheren Bereichen wurde wegen Übereinanderlagerung verschiedener Ordnungen die störende durch eine Glaslinse und verdünnte Kaliumbichromatlösung, deren Konzentration sich nach der Art der zu absorbierenden Strahlen richtete, beseitigt.

Als Platten verwandte ich Schleussners Gelatine-Emulsions-

platten, von λ 4500 ab orthochromatische von Schleussner oder Lomberg, die beide ein sehr feines Korn haben. Sie waren 50 cm lang, so daß in der zweiten Ordnung ungefähr 500 A.-E. auf einer Platte photographiert werden konnten.

Als Material benutzte ich Manganchlorid.

Als Elektroden dienten Kohlestäbe, von denen die eine ausgehöhlt war und mit der Substanz angefüllt; die andere Kohle war massiv. Diejenige Elektrode, deren Licht photographiert werden sollte, bekam die untere Stellung in dem vertikal brennenden Bogen, weil im anderen Falle der Bogen sehr unruhig brannte und die Substanz leicht aus der Kohle herausfiel. In den Spektralbereichen, wo die stärksten Cyanbanden auftreten, von λ 3225 bis λ 3600 benutzte ich Kupferstäbe, die ich nur wenig ausbohrte, da sie viel langsamer abbrannten als Kohle. Außerdem trat hier die Unannehmlichkeit auf, daß das Kupfer oft über der Substanz zusammenschmolz, so daß ich diese sehr oft nachfüllen mußte. Dabei war sorgfältig darauf zu achten, daß beim Wiederanzünden der Lampe kein falsches Licht auf den Spalt fiel.

Bei meinen Aufnahmen galt es nun vor allem, die Anwendung des Schiebers beim Entwerfen des Vergleichsspektrums zu vermeiden, da man auch im hiesigen Institut schlechte Erfahrungen damit gemacht hatte. Bis jetzt war man bei den Aufnahmen meist so vorgegangen, daß erst das Spektrum der Substanz und dann nach Abblendung der Hälfte der Platte durch einen Schieber das Eisenspektrum auf die Platte geworfen wurde. Dabei trat infolge Erschütterung durch den Schieber und infolge Temperaturschwankungen eine Verschiebung des Vergleichsspektrums gegen das zu untersuchende auf. Ich hätte ja, ähnlich wie Whitney es gemacht hat, einen neuen Schieber konstruieren können, der gar nicht mit der Unterlage der Platte in Verbindung stand. Jedoch war es zweckmäßiger und am sichersten, meine Substanz mit Eisenpulver zu mischen und somit das Vergleichsspektrum gleichzeitig auf die Platte zu werfen. Diese Methode hat schon Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie[25]) als die geeignetste empfohlen. Zwar hatte Burns[26]) vermutet, daß die Wellenlänge sich ändert mit der Art der Lichtquelle. Er fand nämlich eine systematische Differenz zwischen den Manganlinien, die im Eisenspektrum als Verunreinigung auftreten, und den Manganlinien im Kohlebogen, und zwar sollen sich letztere nach Violett verschieben. Demgegenüber ist aber auffallend die gute Übereinstimmung der Werte von Verunreinigungslinien, die von verschie-

denen Beobachtern in vielen verschiedenen Elementen gemessen worden sind. Außerdem hat Schawel[27]) kürzlich im hiesigen Institut Untersuchungen angestellt, die die Annahme von Burns nicht bestätigen. Er ließ verschiedene Elemente als Verunreinigungen in anderen verdampfen, und zwar in verschiedener prozentualer Zusammensetzung; dabei fand er ausgezeichnete Übereinstimmung unter seinen Werten. Ich habe ebenfalls in einer Stellung das Mangan sowohl in Kohlestäben als auch in Kupfer- und Eisenstäben verdampfen lassen und ich konnte ebenfalls durch meine Werte die Annahme von Burns widerlegen. Somit schien es also unbedenklich, das Eisen als Verunreinigung der Substanz verdampfen zu lassen, so daß die Benutzung des Schiebers für die eigentliche Aufnahme vermieden wurde. Damit ergab sich aber der Übelstand, daß das Eisen unter denselben Bedingungen verdampfte wie meine zu untersuchende Substanz. Ich konnte also das Licht für das Vergleichsspektrum nicht immer aus der Mitte des Bogens bei einem Strom von 6 Amp. entnehmen. Jedoch werde ich hierauf bei der Besprechung der Messungen noch etwas näher eingehen. Um meine Substanzlinien leicht von den Eisenlinien unterscheiden zu können, blendete ich, nachdem ich das Mangan- und Eisenspektrum zusammen photographiert hatte, zwei Drittel der Platte mit dem Schieber ab und belichtete mit einem Eisenbogen nach, so daß die Eisenlinien oben verdickt waren. In diesem Fall war die Anwendung des Schiebers unbedenklich, weil nach dem überbelichteten Teil der Linien nicht gemessen wurde.

Im allgemeinen ist es sehr zu wünschen, daß, vor allem bei längeren Aufnahmen, im Gitterzimmer die Temperatur möglichst konstant gehalten wird. Holtz[28]) hat nämlich gefunden, daß schon eine Temperaturänderung von 1^0 eine Verschiebung der Linien von etwa 0,1 A.-E. verursacht. Bei meiner Untersuchung ist diese Tatsache weniger von Bedeutung, weil ich die beiden Spektren gleichzeitig entwarf und somit die relativen Messungen nicht beeinflußt wurden. Nur insofern sind die Temperaturschwankungen hier zu vermeiden, weil man leicht infolge Wandern des Intensitätsmaximums unscharfe verwaschene Linien erhält, die bei der Messung kaum exakte Werte ergeben können. Um nun in allen Teilen des Spektrums die richtige Schärfe der Eisennormalen zu erhalten, schwankte die Beimengung des Eisenpulvers zu dem Mangan zwischen $5^0/_0$ und $50^0/_0$, je nachdem die Belichtungszeit für Eisen geringer war als für Mangan oder dieselbe.

Der Strom entstammte einer Batterie von 150 Volt. Ich machte meine Aufnahmen aus der Mitte des Bogens mit einer Stromstärke von 6 und 10 Amp. und die Pollichtaufnahmen mit einer Stromstärke von 6 Amp. Die Belichtungszeiten schwankten zwischen 5 Minuten und 4 Stunden, und zwar waren sie in demselben Spektralbereich für die verschiedenen Bedingungen nicht dieselben. Bei negativen Pollichtaufnahmen mußte ich am längsten exponieren, während der positive Pol und Mittellicht 10 Amp. die kürzesten Belichtungszeiten benötigten. Um möglichst Linien aller Intensitäten auf meinen Platten zu erhalten, machte ich für jede Bedingung zwei Aufnahmen: eine kürzere, um die starken Linien möglichst scharf zu bekommen, und eine längere, um auch Linien von geringer Intensität gut messen zu können. Vor allem aber wurde darauf geachtet, daß bei sämtlichen Aufnahmen die gleichen Linien möglichst die gleiche Intensität erhielten, um auf diese Weise Meßfehler auszuschalten. Natürlich ließ sich dieses nicht vollkommen erreichen, da manche Linien am negativen, andere wieder am positiven Pol intensiver auftreten.

Die Aufnahmen machte ich so, daß die Platten zweier nebeneinanderliegender Stellungen sich zur Hälfte überdeckten. Auf diese Weise wurde es möglich, jede Linie auf mehreren Platten, und zwar einmal in der Mitte und einmal am Ende der Platte zu messen.

Messungen.

Die Platten wurden ausgemessen mit einer Teilmaschine, die nach Angaben von Herrn Geh. Reg.-Rat Kayser von Wolz in Bonn hergestellt worden ist. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Kaysers Handbuch der Spektroskopie Band I.[29]) Sie besitzt eine Schraubenhöhe von 0,33 mm, so daß einer Angströmeinheit in der zweiten Ordnung ungefähr drei Umdrehungen des Schraubenkopfes entsprechen. Dieser ist mit einer Druckvorrichtung versehen, die es gestattet, die Hundertstel einer Umdrehung abzulesen, die Tausendstel abzuschätzen.

Die Messung der Linien wurde folgendermaßen ausgeführt. Die Platte wurde fest auf den Schlitten der Teilmaschine aufgelegt; das zu messende Intervall wurde viermal, und zwar zweimal vorwärts und zweimal rückwärts an dem Fadenkreuz des Fernrohrs vorbeigeführt und jede Einstellung auf die Linien durch Druck markiert. Die Linien wurden so gemessen, daß das Fadenkreuz

möglichst auf das Intensitätsmaximum, bei Umkehrlinien auf die Mitte des Absorptionsstreifens eingestellt wurde. Um den toten Gang der Schraube zu eliminieren, wurde die Platte ein Stück über die letzte Normale hinausgedreht. Der periodische Fehler der Schraube wurde beseitigt, indem nach einem Hin- und Rückgang der Platte der Mikrometerkopf um 50° gedreht wurde und das Fadenkreuz auf die Normale neu eingestellt wurde. Da die Schraube nicht vollkommen exakt war, schon infolge längeren Gebrauches, mußte eine Korrektur angewandt werden, die vorher für jeden Punkt der Spindel genau bestimmt worden war. Jede Linie wurde für jede Bedingung mindestens auf zwei, meist aber auf mehr Platten gemessen. Als Endwert benutzte ich das arithmetische Mittel aus vier oder mehr Messungen, wie folgendes Beispiel zeigt.

	I. Messung	II. Messung	III. Messung	IV. Messung	Endwert
3258	418	419	420	418	419
3260	236	240	237	238	238

Die Differenz zwischen den Einzelwerten schwankt zwischen 0,001 und 0,007 A.-E. Alle Platten wurden stets sowohl von kürzeren nach längeren als auch von längeren nach kürzeren Wellenlängen gemessen. Dies war besonders dann notwendig, wenn die Linien breit und nicht ganz scharf waren, wie z. B. bei den Aufnahmen mit größerer Stromstärke. Es ergab sich in diesen Fällen manchmal eine Differenz bis zu 0,018 A.-E. In solchen Fällen nahm ich zunächst den Mittelwert aus beiden Messungsarten und legte ihn wiederum als Einzelwert den schließlichen Berechnungen zugrunde. Diese Differenzen in den Messungen sind wohl hauptsächlich auf eine falsche Beurteilung des Symmetriezentrums zurückzuführen. Jedoch auch beim Messen ganz scharfer Linien fand ich Differenzen, die über die Fehlergrenze hinausgingen und zwar stellte ich immer etwas zu tief ein. Wenn diese „persönliche Differenz der Einstellung" auch nicht so groß war wie bei Burns z. B., der sie auf 0,025 A.-E angab, so schien es doch zweckmäßig, sämtliche Platten, auch wenn es sich um scharfe, schmale Linien handelte, sowohl von kürzeren nach längeren Wellenlängen als auch umgekehrt zu messen.

Wie ich schon an früherer Stelle erwähnte, war es mir nicht möglich, das Vergleichsspektrum immer aus der Mitte des Bogens zu nehmen, weil ich das Eisen und Mangan zusammen verdampfen

ließ. Wie aber aus den früheren Arbeiten hervorgeht, zeigen die Eisenlinien in hohem Maße ihre Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen im Bogen, so daß ich bei der Wahl meiner Bezugslinien vorsichtig sein mußte. Es war wünschenswert, nur die Linien als Anschlußnormalen zu nehmen, die bei allen Bedingungen ihre Wellenlängen nicht ändern, wie die der Gruppen *a* und *b*. In der oberen Hälfte des grüngelben Spektralbereichs war ich in der Lage, fast ausschließlich Linien der Gruppe *a* als Normalen zu benutzen. In der unteren Hälfte des grüngelben Bereiches konnte ich nach Linien der Gruppe 5*c* messen, die auch noch ziemlich konstant sind. Anders dagegen verhielt es sich im ultravioletten Bereich, wo die einzelnen Linien noch nicht auf ihre Zugehörigkeit zu den einzelnen Gruppen geprüft worden sind. Herr Geh. Reg.-Rat Kayser hatte mir liebenswürdigerweise eine Arbeit zur Verfügung gestellt, die eine Aufstellung der neuesten von verschiedenen Beobachtern nach den internationalen Normalen gemessenen Werte fast sämtlicher Eisenlinien enthält. Ich suchte mir aus dieser Tabelle diejenigen Linien heraus, die zwischen den einzelnen Beobachtern die best übereinstimmenden Werte zeigten. Aus ihnen bildete ich das arithmetische Mittel und benutzte den so gefundenen Endwert als Normale zu meinen Messungen. Die Bezugslinien wählte ich so, daß sie nicht weiter als ungefähr 50 A.-E. voneinander entfernt waren. Außerdem war ich bestrebt, alle Manganlinien durch Interpolation zwischen mehreren Eisenlinien zu finden, so daß ich in einem Intervall bis zu 5 Bezugslinien hatte.

Auf diese Weise war es wohl möglich, nicht nur eine relative Verschiebung des Manganspektrums gegen das Eisenspektrum, sondern auch eine absolute Änderung der Wellenlängen der Manganlinien festzustellen.

Ergebnisse.

Wie ich in der Einleitung schon einmal erwähnte, war es meine Aufgabe, zu untersuchen, ob die Linien im Manganspektrum Poleffekt zeigen und ob ihre Wellenlänge veränderlich ist bei verschiedener Stromstärke.

Zu meinen Untersuchungen habe ich, wie schon bemerkt, zwei Spektralbereiche, den ultravioletten und den grüngelben, ausgewählt und kann annehmen, durch Messung dieser Bereiche die Frage nach der Konstanz der Wellenlängen mit genügender Sicherheit auch für das ganze Spektrum beantwortet zu haben. Es ist ohnedies

schwierig, im roten Teil Messungen auf Verschiebungen zu machen. Durch allzulange Belichtung werden die Linien hier so breit und verwaschen, daß ein ganz exaktes Messen, wo es auf die allergrößte Genauigkeit ankommt, kaum möglich ist. Außerdem ist nicht anzunehmen, daß in dem nicht gemessenen Teil von λ 3600 bis λ 4700 andere Verhältnisse herrschen als in den ihn einschließenden gemessenen Bereichen. Mir kam es hauptsächlich darauf an, in bestimmten Spektralbereichen, soweit es nur eben möglich war, sämtliche Linien zu messen. Hätte ich aus dem ganzen Spektrum eine Auswahl der Linien getroffen, so wäre ich nicht sicher gewesen, ob ich nicht gerade die am meisten konstanten ausgesucht hätte.

Einen nennenswerten Unterschied zwischen den Werten bei den verschiedenen Bedingungen habe ich nicht gefunden, habe also den Poleffekt im Manganspektrum nicht nachweisen können. Die größte Differenz meiner Werte beträgt 0,003 A.-E. Es ist noch die Frage, wie groß diese Differenzen sein müssen, um sie als Verschiebungen anzunehmen. Es ist wohl ohne weiteres einleuchtend, daß, wenn die Einzelwerte einen Unterschied aufweisen bis 0,005 A.-E., man eine Abweichung der Mittelwerte um 0,003 A.-E. nicht als Verschiebung bezeichnen kann. Meines Erachtens würde es überhaupt eine Beurteilung der übrigen Arbeiten wesentlich erleichtert haben, wenn die Verfasser die durchschnittlichen Differenzen ihrer Einzelmessungen angegeben hätten.

Da ich das Mangan in sehr reiner Form verbrannte, traten nur sehr wenig Verunreinigungslinien auf. Oberhalb λ 5000 fanden sich einige Calciumlinien, die ich ebenfalls auf ihre Veränderlichkeit hin prüfte. Dies war von um so größerem Interesse, als Whitney den Poleffekt für das Calciumspektrum bewiesen hat. Doch auch hier habe ich eine Verschiebung der Linien nicht feststellen können, die größte Differenz der Werte beträgt nur 0,002 A.-E.

Jedoch wird man den sichersten Überblick über die Verhältnisse im Manganspektrum aus den Tabellen erhalten und möchte ich mich hier zu einer kurzen Besprechung derselben wenden. Ich habe sie so angeordnet, daß ich die Linien zu Intervallen zusammengefaßt habe, und zwar so, wie ich sie zusammenhängend gemessen habe. Unter jedem Intervall habe ich die Eisenlinien angegeben, die ich für dieses Intervall als Normalen benutzte. Sollten sich durch spätere Untersuchungen Eisenlinien, die ich meinen Messungen zugrunde legte, als veränderlich erweisen, so wird man ohne

Schwierigkeiten die infolgedessen nicht mehr gültigen Werte für die Manganlinien ausscheiden können.

Die einzelnen Tabellen für die Manganlinien enthalten in den vier ersten Vertikalreihen die Wellenlängen für die verschiedenen Bedingungen, und zwar die erste die Werte für die Mitte des Bogens bei 6 Amp., die zweite für den positiven Pol bei 6 Amp., die dritte für den negativen Pol bei 6 Amp. und schließlich die vierte für die Mitte des Bogens bei 10 Amp. Die fünfte Vertikalreihe gibt die Intensität und den Charakter der Linien an. Kolonne 6 erhält als Vergleichswerte die Resultate von Fuchs[30]), der Mangan nach den internationalen Normalen gemessen hat. Schließlich gibt die siebente Kolonne Werte von Burns an, der Mangan als Verunreinigung gemessen hat. Wie aus der Gegenüberstellung hervorgeht, zeigen meine Werte im ganzen recht gute Übereinstimmung mit den Messungen von Fuchs. Wo größere Abweichungen vorhanden sind, möchte ich bei meinen Werten Anspruch auf größere Genauigkeit machen, da ich die Linien sehr viel öfter gemessen habe als Fuchs.

Die Tabellen der Eisenbezugslinien zeigen in den ersten Vertikalreihen die Messungen von verschiedenen Beobachtern, aus denen ich das Mittel genommen habe. Die vorletzte Kolonne gibt diesen benutzten Mittelwert an. Die letzte Kolonne enthält die Gruppeneinteilung nach Gale und Adams.

Als letzte Tabelle bringe ich die Wellenlängen der mitgemessenen Calciumlinien. Die ersten vier Kolonnen enthalten wiederum die Werte für die vier verschiedenen Bedingungen. Eine Intensitätsbestimmung für diese Calciumlinien war für mich nicht möglich, da sie als Verunreinigungslinien nur sehr schwach auftraten. Ich gebe deshalb in Kolonne 5 die Intensitätsbezeichnung von Holtz[28]) an, der Calcium nach internationalen Normalen gemessen hat. Kolonne 6 enthält die von ihm bestimmten Werte der Wellenlängen. Zum Vergleich habe ich in der letzten Vertikalreihe die Resultate von Whitney angeführt. Die Zahlen geben die Differenzen an, einerseits zwischen dem positiven Pol und der Mitte des Bogens und andererseits zwischen dem negativen Pol und der Mitte des Bogens. Leider gibt Whitney die Wellenlängen nur auf die erste Dezimale an, so daß man auch hier keinen Schluß auf die Genauigkeit seiner Messungen durch Vergleich mit den Resultaten anderer Beobachter ziehen kann. Die Calciumlinien sind nach denselben Normalen gemessen worden wie die Manganlinien, und zwar lassen

sie sich einordnen in die Intervalle X, XII, XVI und XVIII des grüngelben Spektralbereiches.

Bei der Charakterisierung der Linien bedeutet:

u = unscharf,
ur = unscharf, nach Rot verbreitert,
R = umgekehrt.

Messungen im ultravioletten Spektralbereich.

(λ 3130 bis λ 3600)

Mangan I.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
3132	291	290	290	291	2	292	—
3132	798	799	798	797	2	798	—
3136	961	962	962	961	2	961	—
3142	678	677	677	677	3	676	—
3148	187	186	188	188	5	192	—
3159	948	950	950	949	2	950	—
3161	042	042	044	043	4	055	—

Bezugslinien I.

	Burns	Hoelkenbein	Viefhaus	Mittelwert	Gruppe
3125	663	660	—	661	—
3173	663	664	—	663	—
3188	586	584	585	585	5c

Mangan II.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
3178	508	509	508	506	8u	518	—
3201	120	120	121	120	2	123	—
3202	538	539	540	539	2	541	—
3203	739	741	741	740	2	742	—
3206	910	910	912	910	3	915	—
3212	885	886	886	885	6	897	—
3216	955	957	956	956	3	954	—
3224	767	766	766	765	4	769	—
3226	042	043	043	042	3	043	—
3228	099	100	101	099	6R	099	099
3230	724	724	722	723	4	725	726

Bezugslinien II.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	Hoelken-bein	Viefhaus	Mittel-wert	Gruppe
3173	663	—	664	—	663	—
3188	586	—	584	585	585	5c
3225	790	—	788	—	789	—
3233	061	056	060	061	059	—
3244	186	189	183	186	186	e

Mangan III.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
3236	785	786	786	787	6R	787	785
3240	407	405	406	407	4	408	—
3240	624	623	624	622	3	624	—
3243	785	784	785	786	5	784	788
3247	546	547	547	547	3	545	—
3248	520	520	522	521	4R	521	520
3251	137	138	137	139	3	139	—
3252	955	954	955	956	4	954	—
3254	040	040	041	042	2	040	—
3256	142	142	144	142	4	141	142
3258	418	419	420	419	4	417	423
3260	236	238	239	239	4	237	—
3264	712	712	714	713	4	713	—
3267	789	791	792	791	3	794	—
3268	721	721	721	723	3	723	—
3270	350	351	352	351	3	353	—
3273	017	015	016	018	2	015	—
3278	555	553	554	554	3	553	—
3280	769	770	769	768	3	—	—

Bezugslinien III.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	Hoelken-bein	Viefhaus	Mittel-wert	Gruppe
3233	061	056	060	061	059	—
3244	186	189	183	186	186	e
3284	597	593	595	597	595	—

Mangan IV.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
3295	841	842	843	842	1	841	—
3296	031	029	030	030	2	029	—
3296	884	884	886	885	3	884	—
3298	233	232	233	231	3	222	—
3303	283	282	284	284	3	283	—
3308	791	791	791	792	3	791	—
3311	903	903	903	903	5ur	925	—
3313	515	515	516	516	4	514	—
3316	323	324	324	323	3ur	324	—
3320	698	697	698	696	4	698	—

Bezugslinien IV.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	Hoelken-bein	Viefhaus	Mittel-wert	Gruppe
3284	597	593	595	597	595	—
3323	741	741	739	—	740	—
3328	871	870	869	869	870	—

Mangan V.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
3330	667	669	667	667	4 u	676	—
3343	728	728	729	729	2	728	—
3345	356	355	355	354	2	354	—

Bezugslinien V.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	Hoelken-bein	Viefhaus	Mittel-wert	Gruppe
3328	871	870	869	869	870	—
3347	932	930	931	932	931	—
3355	235	232	237	237	235	—
3370	787	787	—	—	787	—

Mangan VI.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
3441	995	995	996	995	5	999	995
3460	328	327	327	326	4	332	—

Bezugslinien VI.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	Hoelken-bein	Viefhaus	Mittel-wert	Gruppe
3424	290	289	290	295	291	—
3447	283	282	288	288	285	—
3475	653	—	658	658	656	—

Mangan VII.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
3474	048	049	048	048	4	050	
3474	137	138	138	137	4	139	
3482	918	917	917	917	4	918	
3488	682	683	683	682	4	688	
3495	839	839	839	841	4	840	

Bezugslinien VII.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	Hoelken-bein	Viefhaus	Mittel-wert	Gruppe
3447	283	282	288	288	285	—
3475	653	—	658	658	656	—
3489	672	673	674	675	673	—
3506	502	501	502	502	502	—

Mangan VIII.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
3531	838	837	837	839	4	838	—
3532	000	000	(1)999	999	4	999	—
3532	125	126	127	124	5u	109	—
3547	793	794	794	793	5	792	—
3548	023	021	021	023	4	022	024
3548	188	187	188	188	4	186	—

Bezugslinien VIII.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	Hoelken-bein	Viefhaus	Mittel-wert	Gruppe
3506	502	501	502	502	502	—
3513	822	822	823	—	822	—
3556	880	878	884	—	881	—

Mangan IX.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
3569	494	495	496	495	6	495	—
3569	800	800	801	801	7	799	—
3570	103	104	103	104	4R	101	—
3577	882	880	881	883	6	880	—
3586	552	552	554	552	6	540	—
3595	112	112	113	112	4	112	—

Bezugslinien IX.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	Hoelken-bein	Viefhaus	Mittel-wert	Gruppe
3556	880	878	884	—	881	—
3576	762	762	762	—	762	—
3606	682	682	678	—	681	—
3612	082	084	081	—	082	—

Messungen im grüngelben Spektralbereich.

(λ 4700 bis λ 5600)

Mangan I.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
4709	704	705	705	705	6	704	—
4727	461	462	463	461	6	462	464
4739	002	003	003	003	6	001	—

Bezugslinien I.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Mittel-wert	Gruppe
4707	287	289	288	289	288	5c
4741	533	535	533	529	533	—

Mangan II.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
4754	048	048	049	048	10	048	—
4761	528	527	529	527	5	527	528
4762	374	375	375	374	8	376	373
4765	857	858	858	859	5	856	863
4766	425	425	425	424	6	426	422
4783	523	522	524	522	10	522	—

Bezugslinien II.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Janicki	Mittel-wert	Gruppe
4736	788	790	786	789	—	788	5c
4741	533	535	533	529	536	535	
4786	810	812	813	810	812	811	4c
4789	655	657	657	654	656	656	4c

Mangan III.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
4823	523	522	522	524	10	522	—
4825	596	596	598	597	2	594	—
4826	895	894	895	894	2	894	—
4844	310	309	308	309	2	309	—
4854	607	607	609	607	2	610	—
4854	801	802	802	804	2	807	—

Bezugslinien III.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Janicki	Mittelwert	Gruppe
4802	887	887	—	885	886	886	—
4859	757	756	758	756	757	757	5c

Mangan IV.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
4862	047	046	047	046	3	048	—
4881	576	574	577	575	2	578	—

Bezugslinien IV.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Janicki	Mittelwert	Gruppe
4859	757	756	758	756	757	757	5c
4878	226	227	225	226	224	226	5c
4890	770	771	768	769	770	770	5c
4903	325	326	325	325	326	325	5c

Mangan V.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
4965	856	856	857	855	4	856	—
4985	759	759	761	760	4	762	—

Bezugslinien V.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelkenbein	Mittelwert	Gruppe
4957	311	—	310	—	311	311	5c
4966	104	106	104	—	—	105	5c
5001	881	879	881	882	883	881	5c

Mangan VI.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5004	904	905	905	905	3	905	—
5017	621	620	621	620	2	616	—

Bezugslinien VI.

	Burns Gitter	Burns Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelken-bein	Mittel-wert	Gruppe
5001	881	879	881	882	883	881	5c
5012	073	072	074	070	071	072	a
5041	079	076	077	072	—	076	a
5049	830	827	827	828	827	828	a

Mangan VII.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5074	796	795	799	797	3u	805	—

Bezugslinien VII.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelken-bein	Mittel-wert	Gruppe
5068	784	782	782	786	—	783	5c
5079	228	—	228	226	—	227	a

Mangan VIII.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5117	940	939	940	938	3	935	—

Bezugslinien VIII.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelken-bein	Mittel-wert	Gruppe
5107	645	—	647	643	—	645	a
5110	414	414	415	414	415	414	a
5127	364	364	368	367	366	366	a

Mangan IX.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5196	602	602	603	603	6	603	—
5197	226	226	229	228	2	229	—

Bezugslinien IX.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelken-bein	Mittel-wert	Gruppe
5167	492	495	492	490	490	492	a
5194	950	—	949	951	948	949	a
5202	342	340	340	341	346	342	a

Mangan X.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5255	331	329	331	330	6	330	—
5260	774	773	774	772	3	772	—

Bezugslinien X.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelken-bein	Mittel-wert	Gruppe
5242	495	496	496	495	492	495	a
5269	538	—	540	532	538	537	1a
5270	357	360	358	353	357	357	4a
5283	634	636	634	635	633	634	sd

Mangan XI.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5298	847	847	846	845	2	846	—
5317	084	085	—	084	2	086	—

Bezugslinien XI.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelken-bein	Mittel-wert	Gruppe
5283	634	636	634	635	633	634	sd
5328	044	—	044	040	046	043	1a
4328	539	538	537	535	541	538	4a

Mangan XII.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5341	072	072	073	072	8	070	—
5364	485	483	—	483	2	488	—

Bezugslinien XII.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelken-bein	Mittel-wert	Gruppe
5328	044	—	044	040	046	043	1a
5328	539	538	537	535	541	538	4a
5371	496	497	495	495	495	496	1a

Mangan XIII.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5377	215	215	216	216	3	215	—
5377	632	633	634	633	6	634	—
5394	677	676	677	675	6	677	—
5399	507	506	506	507	5	506	—

Bezugslinien XIII.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelken-bein	Mittel-wert	Gruppe
5371	496	497	495	495	495	496	1a
5397	135	132	—	133	134	133	4a
5405	780	781	780	780	781	780	4a

Mangan XIV.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5407	431	431	430	430	6	432	—
5413	697	696	696	695	4R	696	—
5420	363	364	364	363	6	368	—
5432	555	555	557	555	5	555	—

Bezugslinien XIV.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelken-bein	Mittel-wert	Gruppe
5405	780	781	780	780	781	780	4a
5434	527	528	529	526	528	528	4a
5446	922	92[illegible]	919	924	920	921	4a

Mangan XV.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 10 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5470	639	638	638	638	8	640	—
5481	401	399	400	400	6	395	—

Bezugslinien XV.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelkenbein	Mittelwert	Gruppe
5446	922	920	919	924	920	921	4a
5455	617	614	614	—	618	616	4a
5497	521	521	522	522	521	521	3a

Mangan XVI.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5505	875	876	877	876	4	877	—
5516	772	775	774	774	6	773	—

Bezugslinien XVI.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelkenbein	Mittelwert	Gruppe
5497	521	521	522	522	521	521	3a
5506	785	783	784	784	783	784	3a
5535	423	423	419	419	—	421	4a

Mangan XVII.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5537	748	747	749	748	5	749	—
5567	765	766	767	765	4	764	—

Bezugslinien XVII.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelkenbein	Mittelwert	Gruppe
5535	423	423	419	419	—	421	4a
5569	631	633	633	634	(619)	633	sd

Mangan XVIII.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Fuchs	Burns
5573	691	691	691	692	3	690	—

Bezugslinien XVIII.

	Burns' Gitter	Burns' Interfer.	St. John u. Ware	Goos	Hoelkenbein	Mittelwert	Gruppe
5569	631	633	633	634	(619)	633	sd
5586	772	772	770	772	(758)	772	sd

Calcium.

	Mitte d. B. 6 Amp.	Pos. Pol 6 Amp.	Neg. Pol 6 Amp.	Mitte d. B. 10 Amp.	Intens. u. Charakt.	Holtz	Differenz. v. Whitney Pos. Pol bis Mitte	Neg. Pol bis Mitte
5265	551	550	551	550	8	551	+ 0,016 A	± 0,000 A
5270	264	264	265	264	10	265	+ 0,018 A	± 0,000 A
5349	466	465	466	467	10	467	+ 0,007 A	− 0,003 A
5512	934	933	935	934	8u	935	− 0,032 A	− 0,003 A
5581	956	955	956	956	8	956	+ 0,009 A	− 0,003 A

Es kann hier nicht meine Aufgabe sein, ein abschließendes Urteil über die bis heute vorliegenden Arbeiten über Verschiebungen zu bilden. Die bisherigen Ergebnisse sind so widersprechend und auch noch so unvollständig, daß noch eingehende Untersuchungen sämtlicher Elemente notwendig sein werden, ehe man zu einer endgültigen Beantwortung der Frage gelangen wird. Ich möchte zum Schlusse aber nochmals betonen, daß ich die Linienverschiebungen, speziell die infolge Poleffekts, keineswegs für real halte. Welche Erklärung man auch für die Diskrepanzen finden mag, sei es die verschiedene Intensität der Komponenten bei zusammengesetzten Linien, sei es eine unsymmetrische Verbreiterung, so sind es m. E. Ursachen, die mit den spezifischen Eigenschaften der Elemente nichts zu tun haben, sondern in unsern Arbeits- und Meßmethoden begründet liegen. Je besser unsere Apparate und je genauer unsere Messungen werden, um so schneller werden wir zu einer abschließenden Beantwortung der Frage nach der Konstanz der Wellenlängen kommen.

Zum Schlusse bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser für die Liebenswürdigkeit, mit der er vorliegende Arbeit anregte und förderte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

1) W. J. Humphreys and J. F. Mohler, Effect of pressure on the wave-lengths of lines in the arc spectra of certain elements. Astrophys. Journ. **3.** 114. 1896.

2) W. J. Humphreys, A further study of the effect of pressure on the wave-lengths .... Astrophys. Journ. **4.** 249. 1896.

3) N. A. Kent and A. H. Avery, Difference in wave-lengths of titanium λλ 3900—λλ 3913 in arc and sparc. Proc. Amer. Acad. **43.** 351. 1907.

4) G. Middlekauff, The effect of capacity and selfinduction upon wave-lengths in the sparc spectrum. Astrophys. Journ. **21.** 116. 1905.

5) E. Haschek, Spektralanalytische Studien I. Wien. Ber. **110.** 181. 1901. Astrophys. Journ. **14.** 181. 1901.

6) E. Haschek, Spektralanalytische Studien II. Wien. Ber. **111.** IIa. 232. 1902.

7) F. Exner und E. Haschek, Über Linienverschiebungen in den Spektren von Ca, Sn und Zn. Wien. Ber. **115.** IIa. 523. 1906.

8) F. Exner und E. Haschek, Über die Verschiebung der Spektrallinien. Wien. Ber. **116.** IIa. 323. 1907.

9) H. Kayser, Die Veränderlichkeit der Wellenlängen in Funkenspektren. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **3.** 308. 1905.

10) H. Kayser, Die Konstanz der Wellenlängen von Spektrallinien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5.** 304. 1907.

11) F. L. Cooper, Measurements of wave-lengths .... Astrophys. Journ. **29.** 329. 1909.

12) Chr. Keller, Über die angebliche Verschiebung der Funkenlinien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4.** 209. 1906.

13) F. Goos, Wellenlängennormalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System I: von λ 4282—λ 5324. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11.** 1. 1912.

14) F. Goos, Wellenlängennormalen ... II. von λ 5328—λ 6492. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11.** 305. 1912.

15) F. Goos, Weiterer Beitrag zur Festlegung eines Normalensystems von Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12.** 259. 1913. Astrophys. Journ. **38.** 141. 1913.

16) H. Gale and W. Adams, An investigation of the spectra of iron and titanium under moderate pressure. Astrophys. Journ. **35.** 10. 1912.

17) H. Gale and W. Adams, On the pressure-shift of iron lines. Astrophys. Journ. **37.** 391. 1913.

18) Ch. St. John and L. Ware, Tertiary standards with the plane grating I. Astrophys. Journ. **36.** 14. 1912.

19) Ch. St. John and L. Ware, Tertiary .... II. Astrophys. Journ. **39.** 5. 1914.

20) J. Lang, Über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** 223. 1913.

21) St. John and Babcock, A study of the Pole effect in the Iron arc. Astrophys. Journ. **42.** 231. 1915.

22) W. T. Whitney, The Pole Effect in the Clacium arc. Astrophys. Journ. **44.** 65. 1916.

23) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 85. 1900.

24) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Universität Bonn. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **1.** 325. 1903.

25) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 723. 1900.

26) K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12.** 207. 1913.

27) F. Schawel, Dissertation Bonn. Diese Arbeit lag mir im Manuskript vor.

28) O. Holtz, Messungen im Bogen und Funkenspektrum des Calciums nach den internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12.** 101. 1912.

29) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 644. 1900.

30) H. Fuchs, Messungen im Bogenspektrum des Mangans nach den internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14.** 239. 263. 1915.

Über Geschoßphotographie.

(Bericht.)

Von

F. Hauser.

Mit 12 Figuren im Text.

Die Photographie des fliegenden Geschosses dient mancherlei Zwecken und benutzt daher verschiedene Methoden. So dient sie zur Geschwindigkeitsmessung und Untersuchung der Geschoßwirkung. Im letzteren Falle stellt die „Funkenkinematographie" das Verhalten verschiedener Körper wie Knochen, Tonklumpen, Wasserbehälter usw. gegenüber den eindringenden Geschossen fest. Hier wollen wir uns auf den Zweig der Geschoßphotographie beschränken, der sich die Untersuchung der Luftdruckverhältnisse um das fliegende Geschoß zum Ziel gesetzt hat.[1])

Die schweren, wie durch Explosionen hervorgerufenen Zerreißungen von Schußverletzungen führten zunächst zu der Anschauung, daß diese auf stark zusammengepreßte Luftmassen zurückzuführen seien, welche von dem Geschoß mitgerissen werden und dann in der Wunde sich plötzlich ausdehnen. Eingehend beschäftigte sich vor allem Melsens gegen Ende des vorigen Jahrhunderts mit den Wirkungen dieser vermeintlichen Luftmassen, ohne die Frage zur Entscheidung zu bringen. Ernst Mach suchte dann die von den Geschossen mitgeführte Luft mittels der Toeplerschen Schlierenmethode und des elektrischen Funkens photographisch zu fixieren. Er und sein Sohn Ludwig Mach haben dann diese Methode zu großer Vollkommenheit ausgebildet. Über sie ist in dieser Zeitschrift bereits berichtet worden;[2]) wir besprechen

---

[1]) Hierher gehörende Arbeiten rühren vor allem her von E. Mach und seinen Mitarbeitern (J. v. Weltrubsky, P. Salcher, B. Doss) sowie seinem Sohne L. Mach. Diese Arbeiten sind in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie von 1878 bis 1897 veröffentlicht. Außerdem kommen noch in Betracht: C. Cranz, Lehrbuch der Ballistik, Band I, III und IV, B. G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1910, 1913 und 1910 sowie B. Glatzel, Elektrische Methoden der Momentphotographie, Sammlung Vieweg, Heft 21, 1915 und R. Gretsch, Untersuchungen über Dichtigkeitsänderungen der Luft an schnell bewegten Körpern mittels des Interferenzrefraktometers, Inauguraldissertation Erlangen, 1920 (noch ungedruckt).

[2]) W. v. Rüdiger, Einfach- und Mehrfachfunkenphotographie. Diese Zeitschrift, 2. 361—369. 1904.

daher hier nur kurz ihre Ergebnisse. Zu diesem Zwecke sei eine der früheren Abbildungen wiederholt (Fig. 1), die eine Geschoßaufnahme zeigt, wie sie mit der Schlierenmethode schließlich erhalten worden sind.

Gleich aus seinen ersten, allerdings weit kleineren Aufnahmen schloß E. Mach, daß von einer Mitführung irgendwie nennenswerter zusammengepresster Luftmassen keine Rede sein kann und daß die beobachteten Erscheinungen nichts anderes als Verdichtungen und Verdünnungen in der umgebenden Luft sind. Die Hauptergebnisse

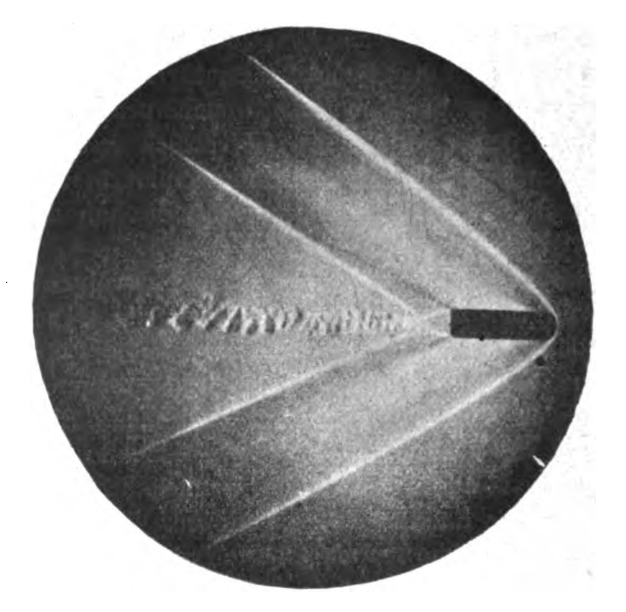


Fig. 1.

der sämtlichen nach der Schlierenmethode durchgeführten Untersuchungen sind: 1. Optisch nachweisbare Verdichtungen bzw. deren Grenzen zeigen sich erst bei Geschoßgeschwindigkeiten, welche größer als die Schallgeschwindigkeit in Luft (340 *m/S*) sind. — 2. Bei genügender Geschoßgeschwindigkeit hat die Grenze der verdichteten Luft vor dem Geschoß die Form eines Hyperbelastes. Grenzstreifen gehen auch von der Kante des Geschoßbodens divergierend und symmetrisch zur Schußlinie nach rückwärts aus; sie sind im wesentlichen gradlinig. Ähnliche, aber schwächere Streifen setzen endlich auch an anderen Stellen des Geschosses an. Alle diese Streifen schließen jeweils einen etwas kleineren Winkel mit der Schußlinie

ein als die Äste der Grenzlinie am Kopf. — 3. Bei größeren Geschwindigkeiten erscheint der Schußkanal hinter dem Geschoß mit eigentümlichen Wölkchen erfüllt.

Zur Erklärung der Erscheinungen denken sich E. Mach und P. Salcher einen unendlich dünnen Stab von beträchtlicher Länge bewegt und zwar: 1. Mit einer Geschwindigkeit (w), welche größer als die normale Schallgeschwindigkeit in Luft (v) ist. Der Stab erzeugt mit seinem Anfang unausgesetzt kleine Verdichtungen, welche sich als Schallwellen ausbreiten. Die Umhüllende aller Elementarwellen ist ein Kegel. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß der halbe Spitzenwinkel α dieses Kegels gegeben ist durch $\sin \alpha = v/w$. In ähnlicher Weise geht von dem Stabende eine Verdünnungswelle aus. — 2. Für $w = v$ wird $\sin \alpha = 1$, das Stabende berührt eben alle Elementarwellen. — 3. Ist $w < v$, so wird der Stab von den Elementarwellen überholt, diese können sich daher nicht wirksam sammeln, die Gleichung ist nicht mehr anwendbar. — Bewegt sich statt des unendlich dünnen Stabes ein Körper von endlichem Querschnitt durch die Luft, so erzeugt er räumlich ausgedehnte, bei großen Geschwindigkeiten bedeutende Verdichtungen. Diese pflanzen sich mit einer die normale Schallgeschwindigkeit übersteigenden Geschwindigkeit fort. Vor einem Geschoß wächst die Verdichtung soweit an, bis ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Geschoßgeschwindigkeit (w) gleich geworden ist. Dann bleibt die Verdichtung vor dem Geschoß nach Form und Größe dieselbe, solange w unverändert bleibt. Steigerungen der Schallgeschwindigkeit über die normale hatten E. Mach und andere bereits für die Ausbreitung der großen Verdichtungen bei Explosionswellen, wie sie z. B. beim elektrischen Funken auftreten, nachgewiesen. Die Versuche hatten zugleich gezeigt, daß mit der Ausbreitung der Welle die Verdichtung und mit dieser die Fortpflanzungsgeschwindigkeit abnimmt. Dasselbe ist für die von der Geschoßspitze ausgehende Verdichtung der Fall. Wir haben also unmittelbar vor dem Geschoß eine Verdichtung, welche sich mit der Geschoßgeschwindigkeit ausbreitet, d. h. den zweiten der erörterten Fälle, bei dem $\sin \alpha = 1$, also $\alpha = 90^0$ ist. Je weiter wir uns vom Geschoß entfernen, um so mehr nähert sich $\sin \alpha$ dem Grenzwert v/w. Hieraus erklärt sich, daß wir beim Geschoß für die Wellengrenzfläche nicht einen Kegel wie bei dem unendlich dünnen Stab, sondern ein hyperboloidähnliches Gebilde erhalten.

Die Wölkchen hinter dem Geschoß sind zu erklären als Ab-

bildung von Luftwirbeln, welche durch Reibung und Zusammenstoß erwärmt sind, wie sich aus den verschiedensten Anhaltspunkten schließen läßt.

Die ganze Erscheinung vergleichen E. Mach und P. Salcher der eines sich schnell im Wasser fortbewegenden Schiffes. Im kleinen kann man sie nachmachen, wenn man ein entsprechend gestaltetes Stäbchen in einen großen Wasserbehälter taucht und fortbewegt. Bei einer Geschwindigkeit, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wasserwellen übersteigt, treten die Wellengrenzen sofort hervor. Da es nur auf die Relativbewegung von Wasser und eingetauchtem Körper ankommt, beobachtet man dieselbe Erscheinung auch an Brückenpfeilern.

E. Mach kommt ferner zu dem Schluß, daß — die Richtigkeit der gegebenen Erklärung vorausgesetzt — die Kopfwelle eines Geschosses ebenso wie die von einem elektrischen Funken ausgehende Welle als Knall empfunden werden müsse. Dieser Schluß wurde durch besondere Beobachtungen an scharfen Schüssen bestätigt. Dadurch war die Schallwellennatur der von dem fliegenden Geschoß ausgehenden Luftdruckänderungen erwiesen. Auch andere Versuche von E. und L. Mach hatten dasselbe Ergebnis. So wurde ein dünner Karton beim Durchschießen glatt durchbohrt, die Kopfwelle des Geschosses an ihm reflektiert und auf seiner anderen Seite neu gebildet. Die Flamme eines Bunsenbrenners wurde vom Geschoß durchdrungen, ohne größere Störungen zu zeigen.

Das Sausen des Geschosses führen E. Mach und P. Salcher auf kleine Druckschwankungen zurück, die ihrerseits auf Ungleichmäßigkeiten der Reibung, der Rotation usw. zurückgeführt werden. Heute sieht man seinen Grund vor allem in den Pendelungen des Geschosses, d. i. das Schwingen der Geschoßachse gegenüber der Flugrichtung.

Aus der Schallwellennatur der von Geschossen ausgehenden Luftverdichtungen folgt, daß die zerreißenden Wirkungen bei Verwundungen usw. nicht mitgeführter verdichteter Luft zugeschrieben werden können, da die Luftwellen größtenteils am Hindernis reflektiert werden. Durch die kleinen Spuren verdichteter Luft, welche allenfalls in die Einschußöffnung dringen können, sind die verheerenden Wirkungen der Geschosse ganz unerklärbar. Nach neueren Versuchen von Cranz, Schatte u. a. ist diese Wirkung wohl darauf zurückzuführen, daß die zunächst getroffenen Teilchen des betreffenden Körpers stark beschleunigt werden und so selbst wieder

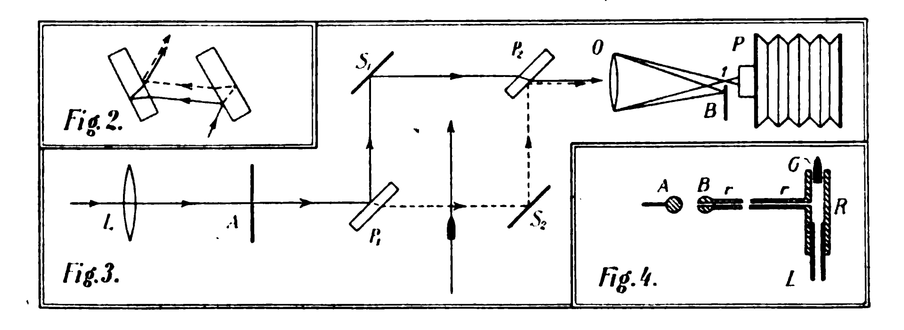
wie Geschosse wirken. Ebenso dann wieder die von diesen Teilchen getroffenen usf.

Aus den weiteren reichhaltigen Versuchsergebnissen und Schlüssen sei nur noch hervorgehoben, daß E. Mach und B. Doss auch nachwiesen, daß die Schallphänomene an Meteoriten ebenfalls auf die Bildung einer Kopfwelle an dem schnell fallenden Körper zurückzuführen sind.

E. und L. Mach suchten auch mittels Schlierenaufnahmen die Druckverteilung um das Geschoß zu ermitteln. Dazu verstellten sie die Blende des Aufnahmeapparates um bestimmte Beträge, machten für jede Stellung eine Aufnahme und stellten dann fest, welche Teile der Welle gerade noch zur Abbildung gelangten. Aus der Größe der Blendenverschiebung ließ sich die Ablenkung des Lichtes in diesen Teilen und aus dieser der Luftdruck berechnen. Dieses Verfahren erfordert zur Ermittlung der Luftdruckverteilung viele Aufnahmen und ist dadurch umständlich und zeitraubend sowie verhältnismäßig reich an Fehlerquellen. Mehr Erfolg war von einem Verfahren zu erwarten, das gestattete mittels einer einzigen Aufnahme oder wenigstens einigen wenigen die Grundlagen zur Berechnung der Luftdruckverteilung um ein Geschoß zu geben. Dazu konstruierte L. Mach sein Interferenzrefraktometer. Wir denken uns ein Strahlenbündel, das in zwei voneinander räumlich getrennte Bündel geteilt wird, welche dann wieder so vereinigt werden, daß Interferenzstreifen entstehen. Bringen wir dann in das eine der beiden Teilbündel einen durchsichtigen Gegenstand von anderem Brechungsindex als die umgebende Luft, so wird in diesem Bündel das Licht verzögert oder beschleunigt und dadurch eine Verschiebung der Interferenzstreifen bedingt u. z. entspricht jeder Verzögerung oder Beschleunigung um eine Wellenlänge eine Verschiebung um eine Streifenbreite — d. i. den gegenseitigen Abstand zweier heller oder zweier dunkler Linien — nach der einen oder anderen Seite. Ist das Streifensystem so ausgedehnt, daß außer den verschobenen Teilen der Streifen auch solche in der ursprünglichen Lage vorhanden sind, so erhält man für jede Stelle des eingebrachten Körpers die durch diese bewirkte Verschiebung der Streifen. Aus dieser Verschiebung und der Dicke der betreffenden Stelle ergibt sich dann ihr Brechungsindex und damit ihre Dichte. Photographiert man also etwa die Interferenzstreifen, wenn ein Geschoß durch das eine Teilstrahlenbündel fliegt, so kann man aus den

dabei sich ergebenden Verschiebungen der Interferenzstreifen die Druckverteilung um das fliegende Geschoß aus einer einzigen Aufnahme oder wenigstens aus einigen wenigen berechnen.

Es waren bereits vor L. Mach eine Reihe von Apparaten zur Erzeugung von Interferenzerscheinungen bekannt. Hiervon kamen als Ausgangsform für das Machsche Interferenzrefraktometer jedoch nur die Jaminschen Platten in Frage, da bei allen anderen Apparaten die beiden zur Interferenz gelangenden Strahlenbündel nicht entsprechend voneinander getrennt werden konnten. Die Jaminsche Anordnung besteht bekanntlich aus zwei dicken, nahezu parallel zueinander aufgestellten Glasplatten. Fig. 2 zeigt, in welcher Weise ein auftreffender Strahl in zwei geteilt wird, welche etwas



verschieden lange Wege im Glas durchlaufen, ehe sie parallel zueinander das System verlassen. Vereinigt man die austretenden Strahlen durch ein auf unendlich eingestelltes Fernrohr subjektiv oder durch ein Objektiv auf einer Fläche, so gelangen die beiden Teilstrahlen zur Interferenz. Nimmt man statt eines einzelnen Strahles ein ganzes Bündel, so erhält man ein System von Interferenzstreifen, in dem Verschiebungen auftreten, wenn man in das eine Teilbündel einen störenden Körper bringt. Die größte Entfernung, um die bei den Jaminschen Platten die beiden zur Interferenz gelangenden Teilbündel getrennt werden können, beträgt nur etwa 2 cm, was für Geschoßaufnahmen nicht genügt. Daher verwandte L. Mach vier Platten, die auf den Ecken eines Rechtecks standen und unter 45° gegen dessen Seiten geneigt waren. Da hierbei die Zahl der reflektierenden Flächen und damit die Zahl der Interferenzsysteme zu groß war, ersetzte L. Mach zwei der Platten durch Spiegel. In der (schematischen) Fig. 3 sind P_1, P_2 die beiden Platten, und S_1, S_2 die beiden Spiegel. Sind hier Platten

und Spiegel genau parallel und genau auf den Ecken eines Rechtecks, die Platten ferner genau gleich dick, so bekommt man keinerlei Gangunterschiede und damit keine Interferenzen. Bereits die geringste Lagenänderung eines Teiles ruft eine große Zahl von Interferenzsystemen hervor. Diese zerfallen in zwei Gruppen, welche L. Mach „Zweiplattensysteme“ und „Vierplattensysteme“ nennt. Zweiplattensysteme sind solche, welche zu ihrer Entstehung jeweils nur der beiden Platten und eines der Spiegel bedürfen, Vierplattensysteme dagegen diejenigen, welche aller vier Apparatteile zur Entstehung benötigen. Nur bei einem Vierplattensystem interferieren räumlich weit voneinander getrennte Bündel; nur ein solches ist also für den beabsichtigten Zweck zu verwenden und zwar dasjenige, welches nur einmal die Platten durchsetzt, da es das einzige ist, dem sich nicht gleichzeitig ein Zweiplattensystem überlagern kann. Fig. 3 zeigt in schematischer Weise auch die gesamte übrige optische Anordnung Machs: Auf die sehr kleine Öffnung A vor der Platte P_1 fällt das durch eine Linse L gesammelte Licht. Hinter P_2 steht eine achromatische Linse O (photographisches Objektiv), welche von den einzelnen Bündeln reelle Bilder entwirft. Alle bis auf das erste (1) werden durch die Blende B abgeblendet. Die Streifen beobachtet man, indem man das Auge nach 1 bringt oder, wenn das Licht genügend intensiv ist, das Bündel auf einen Schirm fallen läßt. Man kann auch unmittelbar hinter B den photographischen Apparat P anbringen. Als Lichtquelle diente Mach zunächst die Sonne, deren Licht mittels eines Heliostaten nach der Linse L geworfen wurde. Um gegebenenfalls monochromatisches Licht zu erhalten, schaltete er zwischen L und A ein Prisma mit gerader Durchsicht ein. Bei Verwendung von monochromatischem Licht sind die Streifen im ganzen Felde gleich scharf, während sie bei nicht monochromatischem Licht zu beiden Seiten der Stelle des Gangunterschiedes O dadurch nach außen abgestumpft werden, daß gegen die Streifen der wirksamsten Wellenlänge mehr und mehr die Streifensysteme der anderen wirksamen Wellenlängen verschoben sind. Dadurch kommt in das Streifenbild eine Abstufung, welche die Zuordnung von abgelenkten und unabgelenkten Streifenteilen bedeutend erleichtert. Es erwies sich daher für Geschoßaufnahmen im Laufe der Entwicklung dieses Aufnahmeverfahrens nicht monochromatisches Licht als geeigneter (vgl. Fig. 5—9).

Für Geschoßaufnahmen konnte als Lichtquelle natürlich nur der elektrische Funken in Frage kommen. Die elektrische An-

ordnung entsprach der bei der Schlierenmethode verwendeten, weswegen nicht näher auf sie eingegangen sei. (Wer sich insbesondere auch für die Entwicklung des elektrischen Teiles der Funkenphotographie interessiert, sei auf die Schrift von B. Glatzel hingewiesen.) Da jedoch der Funken hier sehr scharf begrenzt und absolut geradlinig sein mußte, gelang L. Mach nur die Verwendung eines sehr kurzen Funkens (etwa 1,8 mm). Sein Licht wurde durch die Linse *L* (Fig. 3) auf ein spaltförmiges Diaphragma *A* geworfen, von dem aus es den erwähnten Verlauf nahm. L. Mach erhielt so ein kreisförmiges Interferenzfeld von 76 mm Durchmesser, von dem ein kleines Bild von 4 mm Durchmesser entworfen wurde. War damit auch die Möglichkeit des Verfahrens nachgewiesen, so gelang es L. Mach doch nicht so große Geschoßaufnahmen zu erhalten, daß sie für eine genaue rechnerische Auswertung verwendbar waren. Er benutzte daher die Interferenzmethode nur noch zur Untersuchung von Luftstrahlen, bei der er nicht an den elektrischen Funken als Lichtquelle gebunden war.

Die Geschoßaufnahme mittels des Interferenzrefraktometers erfuhr, nach Band III und IV des Cranzschen Buches zu schließen, gewisse Verbesserungen durch Arbeiten, die Herr Oberleutnant Nonn im ballistischen Laboratorium der militärtechnischen Akademie in Charlottenburg durchführte. Das Hauptverdienst, sie zu hoher Vollkommenheit gebracht zu haben, gebührt jedoch Herrn Hauptmann R. Gretsch, der in demselben Laboratorium arbeitete. Hier sei nur das Wesentliche aus seiner Arbeit hervorgehoben. Vor allem galt es, größere Originalbilder zu erhalten. Gute Aufnahmen sind, wie Gretsch noch besonders nachwies, vornehmlich von der Einstellung des Interferenzrefraktometers mit abhängig. Er schildert daher zunächst in seiner Arbeit ausführlich, wie er schließlich bei der Einstellung verfuhr. Insbesondere verbesserte er aber gegenüber seinen Vorgängern die Funkenbeleuchtung in der Weise, wie es für die Interferenzmethode notwendig war. Der Funken mußte möglichst intensiv sein, um die für größere Bilder notwendige Lichtmenge zu liefern, er mußte kurz abgerissen sein, um scharfe Bilder zu geben, es durfte nur eine einzige Entladung, also keine oszillatorische stattfinden, um Doppelbilder zu vermeiden, endlich mußte — wie erwähnt — der Funken in einer schmalen Linie vollkommen geradlinig verlaufen, um eine Störung der Streifensysteme zu vermeiden. Um die Lichtmenge in bedeutendem Maße zu er-

höhen, genügte es nicht allein die elektrische Energie durch Steigerung der Kapazität der sie liefernden Leidner-Flaschenbatterie zu erhöhen, es mußte auch die Funkenlänge vergrößert werden. Nach mancherlei vergeblichen Vorversuchen erreichte dies Gretsch dadurch, daß er den Funken in einer Kapillarröhre überspringen ließ (Cranz nennt diese Funkenstrecke „Gretsch-Funkenstrecke"). Die Vergrößerung der Funkenstrecke bedingte natürlich Erhöhung der Spannung. Um die dabei größer werdenden Strahlungsverluste und die Gefahr vorzeitiger Entladung möglichst einzuschränken, mußten an den Leitersystemen alle scharfen Ecken und Kanten vermieden werden. Dementsprechend gestaltete Gretsch das Ende der seitlichen Röhre der Cranzschen Auslösevorrichtung, zu deren Verwendung er sich nach mancherlei vergeblichen Versuchen auch mit elektrischen Verzögerungsmethoden als der geeignetsten schließlich entschied, kugelförmig. Fig. 4 (S. 166) zeigt diese Auslösevorrichtung in der ihr von Gretsch gegebenen Form. Sie wird am Ende des Gewehrlaufes L angebracht. Nach dem Abschuß werden die Pulvergase, während das Geschoß G noch in der Röhre R sich befindet, durch die seitlich angebrachte Röhre r gepreßt und treffen gegen die Kugel A. Diese Kugel sowie die das freie Ende der Röhre r bildende Kugel B sind mit den Polen einer Leidner-Flaschenbatterie verbunden. Die Pulvergase, welche infolge ihrer hohen Temperatur ionisiert, also elektrisch leitend sind, schließen den Strom zwischen den beiden Kugeln, wodurch der Beleuchtungsfunken ausgelöst wird. Durch entsprechende Wahl der Rohrlängen kann man den Zeitpunkt der Auslösung des Beleuchtungsfunkens innerhalb gewisser Grenzen beliebig festlegen. Um möglichst nur einen Beleuchtungsschlag zu erhalten, ging Gretsch nach verschiedenen erfolglosen Vorversuchen mit Drosselspulen usw. so vor, daß er systematisch an allen Stellen seiner Anordnung, an denen besondere Leuchterscheinungen auftraten, Löschfunkenstrecken oder Wasserwiderstände einschaltete. So gelang es Gretsch Funken von 45 mm Länge zu verwenden, ein grundlegender Fortschritt gegenüber der nur 1,8 mm betragenden Funkenlänge, die L. Mach bei der Interferenzmethode nicht hatte überschreiten können, und den etwa 10 mm langen Funken, mit denen Gretsch unter Verwendung einer von E. Mach angegebenen Funkenstrecke, bei welcher der Funken in einer Hartgummirinne, die mit einer Glasplatte bedeckt ist, überspringt, seine Versuche begonnen hatte. Wie dementsprechend die Bildgröße wuchs, mögen



die Fig. 5—9 erläutern. Fig. 5 zeigt eine etwas mehr als doppelte Vergrößerung einer der besten von L. Mach veröffentlichten Aufnahmen. Die weiteren Fig. 6—9 geben Aufnahmen von Gretsch in natürlicher Größe wieder. Fig. 6 ist eine Auf-

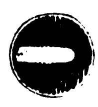


Fig. 5.

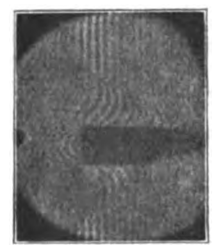


Fig. 6.



Fig. 7.

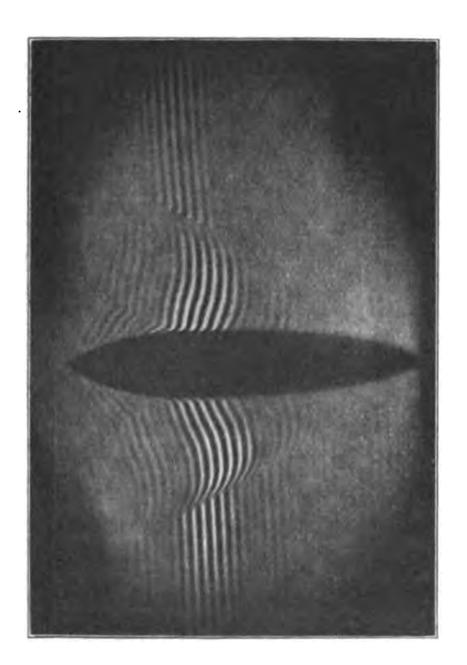


Fig. 8 a.

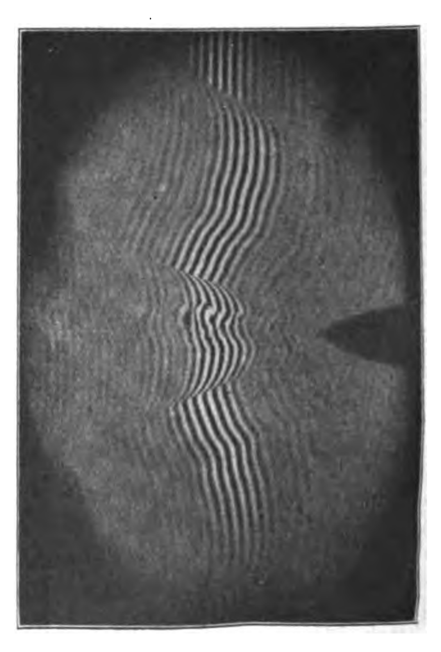


Fig. 8 b.

nahme, wie er sie mit etwa 10 mm langer Funkenstrecke unter Verwendung der Machschen Hartgummirinne erhielt. Die anderen 4 Figuren sind mit der Kapillarfunkenstrecke aufgenommen und zwar Fig. 7 mit einer Funkenlänge von 25 mm, Fig. 8a und b mit einer solchen von 30 mm und Fig. 9 mit einer solchen von

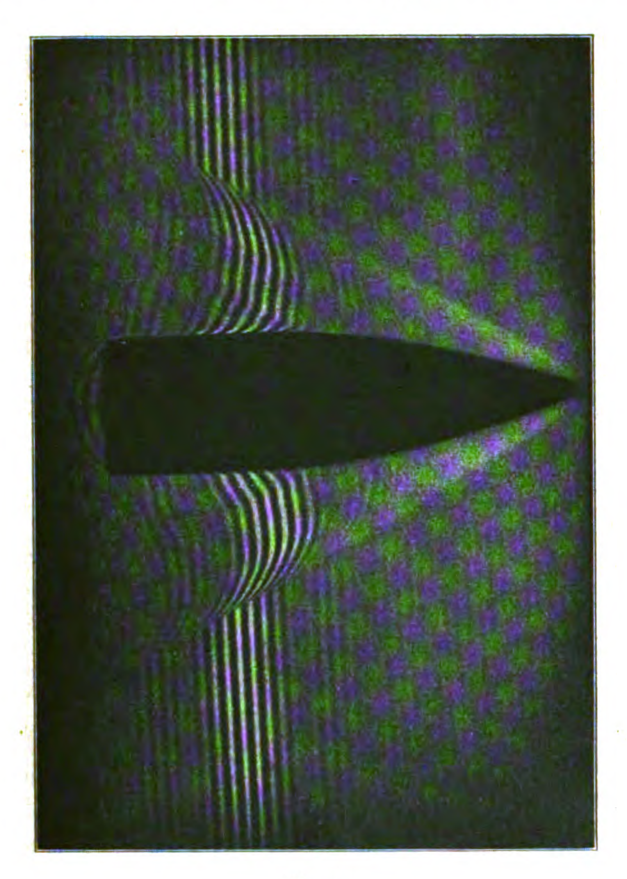


Fig. 9.

45 mm. Aufgenommen wurde in Fig. 7 ein Geschoß 88 von annähernd 610 m/Sek. Geschwindigkeit, in Fig. 8a und b ein torpedoförmiges Geschoß sowie der Raum hinter demselben bei einer Geschwindigkeit von annähernd 790 m/Sek. Fig. 8b zeigt besonders schön die von den Wirbeln hinter dem Geschoß hervorgerufenen Störungen der Streifen. In Fig. 9 endlich ist ein *S*-Geschoß bei etwa 770 m/Sek. aufgenommen. Schon die Originalaufnahme

entspricht hier einer mehr als zweifachen Vergrößerung des Geschosses. Die Figuren zeigen zugleich, daß infolge der Vervollkommnung der Anordnung und des Einstellverfahrens die Interferenzstreifen immer geradliniger und schärfer wurden, daß ferner weit mehr Interferenzstreifen als bei früheren Aufnahmen auf die Länge des Geschosses kommen, so daß die Einzelheiten viel genauer hervortreten. Die Schärfe gestattet eine starke Vergrößerung der Aufnahmen. Ohne Störung durch das Plattenkorn konnte Gretsch Vergrößerungen bis zum zehnfachen Betrag

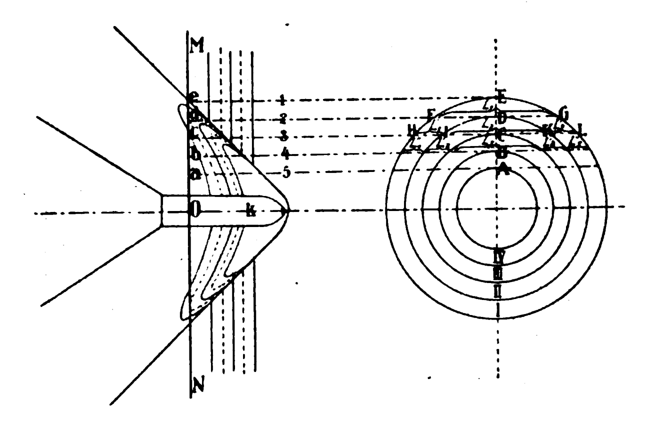


Fig. 10.

der wahren Geschoßgröße bereits mit Aufnahmen nach Fig. 8 erzielen. Mittels dieser Vergrößerungen konnte er dann die Luftdruckverteilung um ein Geschoß mit bisher nicht erreichter Genauigkeit ermitteln. Von dem hierzu nötigen Rechnungsverfahren seien wenigstens die auf E. und L. Mach sowie J. v. Weltrubsky zurückgehenden Grundlagen kurz skizziert:

Denken wir uns eine Ebene (MN, Fig. 10) senkrecht zur Geschoßachse (ko) gelegt, so wird sie von der Begrenzungsfläche der Kopfwelle in einem Kreis geschnitten. Wir ziehen in dieser Ebene zu diesem Kreis konzentrische kleinere in gleichen Abständen, wodurch sie in Kreisringe I, II, III usw. eingeteilt wird. Die in den einzelnen Ringen herrschenden mittleren Überdrucke seien ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3 usw. Man betrachtet nun Strahlen des interferierenden Bündels, welche gerade die einzelnen Schnittkreise berühren. Sie seien 1, 2, 3 usw. Der Strahl 1 durchdringt keinen der Kreisringe, der Strahl 2 die Ringschicht I auf einer Strecke $FG = L_1$, der Strahl 3 die Ringschicht I auf einer Strecke $HI + KL = L_1'$ und die Schicht II auf einer Strecke $IK = L_2$ usf. Die Ablenkung der Strahlen durch die Brechung kann vernachlässigt werden; für den Zusammenhang zwischen der Streifenverschie-

bung p, gemessen in Streifenbreiten, und den Überdrucken ϱ bestehen die einfachen Beziehungen:

$$(1) \qquad L_1 \cdot \varrho_1 = s \cdot p_1$$

$$(2) \qquad L_1' \cdot \varrho_1 + L_2 \cdot \varrho_2 = s \cdot p_2 \text{ usw.}$$

Hierbei ist $s = \lambda/(n - 1)$, wo λ die zur Messung verwendete Wellenlänge ist, welche gesondert bestimmt werden muß. Sie war bei Gretsch nach der Gittermethode gemessen 0,000421 mm. n ist der absolute Brechungsexponent der umgebenden Luft. Er ist etwas größer als 1 und für Barometerstand und Temperatur zu berechnen bzw. Tabellen zu entnehmen. Aus der ersten Gleichung ergibt sich ϱ_1, dessen Wert setzt man in Gleichung 2 ein und erhält dann aus dieser ϱ_2 usf.

Legt man nicht nur eine Ebene senkrecht zur Geschoßachse, sondern eine Reihe solcher in gleichen Abständen — etwa 1 mm der wahren Geschoßgröße entsprechend — hintereinander, so läßt sich mit diesem Verfahren die Druckverteilung um das ganze Geschoß ermitteln. Man macht dies an Vergrößerungen, die man nach den Originalaufnahmen fertigt. Bei der Einteilung der Schnittebenen in konzentrische Kreisringe geht man hierbei zweckmäßiger von dem Mittelpunkt des von der Kopfwellenfläche ausgeschnittenen Kreises (also von dem Durchstoßpunkt der Geschoßachse) anstatt von dessen Umfang aus. Nach den Druckverteilungen in den einzelnen Schnittebenen kann man dann auch ein Modell — etwa aus Gips — konstruieren, das die Druckverteilung rings um das ganze Geschoß wiedergibt (vgl. z. B. C. Cranz a. a. O., Bd. IV, Tafel IV, Fig. 26). Der Vorteil der von Gretsch gefundenen Verbesserungen bei Ermittlung der Druckverteilung liegt, wie erwähnt, in der starken Vergrößerungsmöglichkeit der Originalaufnahmen sowie der größeren Zahl von Interferenzstreifen, die auf die Längeneinheit des Geschosses trifft.

Man erhält so wohl recht angenäherte absolute Werte für die Drucke; insbesondere aber für jedes Geschoß und jede Geschwindigkeit ein treffliches Bild der Druckverteilung und damit eine experimentelle Grundlage für die Lehre vom Luftwiderstand schnell bewegter Körper, die bisher noch der sicheren Unterlage entbehrte (vgl. C. Cranz a. a. O., Bd. I, S. 91).

In Fig. 11 ist die Druckverteilung dargestellt, welche sich z. B. nach der in Fig. 9 wiedergegebenen Aufnahme des mit einer Geschwindigkeit von 770 m/Sek. fliegenden S-Geschosses für einen Schnitt senkrecht zu seiner Achse 16 mm hinter der Spitze ergab. Der Kreis stellt die Umgrenzungslinie des Geschoßquerschnittes dar. Die beiden Druckverteilungslinien, von denen die linke dem unteren,



die rechte dem oberen Teil der in Fig. 9 wiedergegebenen Aufnahme entspricht, zeigen, daß in dieser Schnittebene zunächst in unmittelbarer Nähe des Geschosses ein geringer Unterdruck von etwa $^1/_{10}$ Atm. herrscht und der Druck dann bis an die Grenze der Kopfwelle ständig bis zu etwa 1,75 Atm. ansteigt. Andere Schnittebenen ergeben für dasselbe Geschoß bei derselben Geschwindigkeit u. a. als höchsten Druck unmittelbar an der Spitze rund 4 Atm. und als tiefsten Unterdruck unmittelbar am Geschoßboden bis etwa 5 mm hinter demselben ein Vakuum. Die beiden Druckverteilungslinien in Fig. 11 sind nicht genau symmetrisch. Dies rührt von der Pendelung des Geschosses her. Diese Pendelungen sind, wie **Gretsch** an seinen Vergrößerungen feststellte, in der Regel vorhanden, wenn sie auch meistens einen sehr geringen

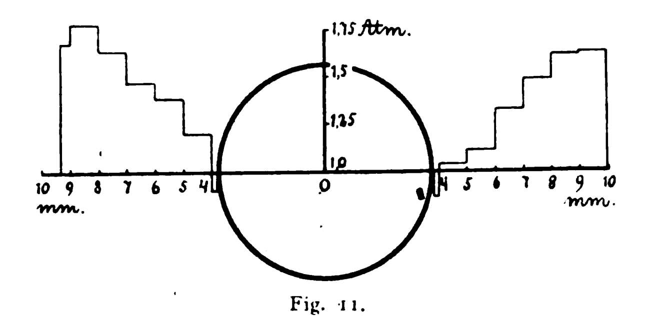


Fig. 11.

Umfang haben. Er weist rechnerisch nach, daß sie nicht berücksichtigt zu werden brauchen, so lange der sogenannte Stellungswinkel der Geschoßachse zur Flugrichtung 8 Grad nicht ganz erreicht.

Gretsch versucht dann noch — als Grundlage für den Vergleich verschiedener Geschosse hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber dem Luftwiderstand — aus den Druckverteilungen, die von den betreffenden Geschossen an die umgebende Luft abgegebene Energie oder wenigstens einen Proportionalitätswert für diese zu ermitteln: Sind die Flächen der einzelnen Ringe *I*, *II*, . . ., *n* einer Schnittebene (vgl. Fig. 10) $f_1, f_2, \ldots, f_n$ und sind die mittleren Überdrucke innerhalb der einzelnen Ringe wie vorhin $\varrho_1, \varrho_2, \ldots \varrho_n$, so ist die in einer Schicht von der in der Längsrichtung des Geschosses gemessenen Dicke ds aufgespeicherte Energie:

$$dA = C \cdot (f_1 \varrho_1 + f_2 \varrho_2 + \ldots + f_n \varrho_n) \cdot ds.$$

Nimmt man für ds einen dem Abstand zweier Schnittebenen entsprechenden Wert (hier = 1 mm), ermittelt dA von Schnittebene zu Schnittebene und trägt die hierfür sich ergebenden Werte abhängig von den Entfernungen der betreffenden Schichten von der Geschoßspitze auf, so erhält man Kurven, die ein anschauliches Bild von dem Verhalten der Geschosse geben. Um diese Kurven ihrer Form nach zu erhalten, genügt es, allein den Klammerausdruck zu berechnen und hierbei eine weitere Vereinfachung dadurch eintreten zu lassen, daß man statt der einzelnen Ringflächen nur die Produkte Ringdurchmesser mal Ringbreite einführt. Man erhält so

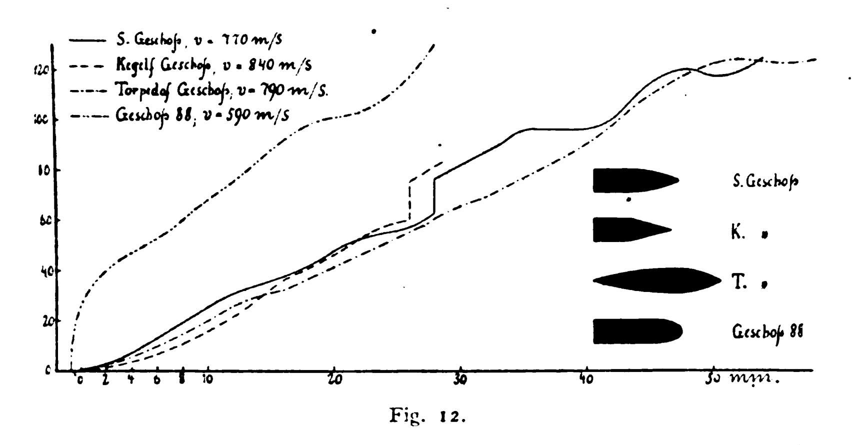


Fig. 12.

Proportionalitätswerte für dA. Diese sind in Fig. 12 für vier untersuchte Geschoßformen (sie sind ebenfalls in etwa viermal kleinerem Maßstab in Fig. 12 abgebildet) aufgetragen. Wenn auch die Kurven wegen der verschiedenen Geschoßgeschwindigkeiten nicht unmittelbar verglichen werden können, so zeigen sie doch vor allem die günstige Wirkung der scharfen Spitzen gegenüber der runden sowie die ungünstige Einwirkung eines flachen Geschoßbodens gegenüber der eines spitzen Endes auf den Energieverbrauch.

Aus den Kurven der Fig. 12 ermittelt Gretsch noch von Millimeter zu Millimeter durch Planimetrieren Proportionalitätswerte für die gesamte von den Geschossen von der Spitze bis zu Punkten hinter dieser an die Luft abgegebenen Energie und trägt diese Werte abhängig von ihrer Entfernung von der Geschoßspitze auf. Es würde zu weit führen, auch diese Kurven und die daran anknüpfenden Betrachtungen hier wiederzugeben. Es sei nur erwähnt, daß Gretsch noch ausführt, wie man auf der durch die Ver-

besserung der Interferenzmethode gegebenen Grundlage eingehende vergleichende Geschoßuntersuchungen durchführen kann. Voraussetzung für ein erschöpfendes Ergebnis ist freilich die Verwendung eines bedeutend größeren Interferenzrefraktometers, als man sie bisher baute (das von Gretsch verwendete ergab einen größten Interferenzfelddurchmesser von 10 cm), so daß es gelingt, den Störungsbereich des Geschosses bis weit hinter dasselbe mit einigen Aufnahmen zu erfassen.

Schon die mitgeteilten Ergebnisse der Interferenzmethode in ihrer von Gretsch erreichten Vollkommenheit zeigen, daß es sich hier um ein Verfahren handelt, das nicht nur für die Schießtechnik, sondern auch für die physikalische Untersuchung des Luftwiderstandes schnell bewegter Körper von hohem Wert ist. Es ist daher im Interesse der Wissenschaft zu hoffen, daß die Versuche, welche infolge des Kriegsausbruches im Jahre 1914 abgebrochen werden mußten, wieder aufgenommen werden können.

Literaturverzeichnis.

Wissenschaftliche Photographie.

Negativverfahren.

O. Mente, Über den Neol-Entwickler (geeignet zum Ausgleich fehlerhafter Belichtungen). Phot. Chronik 1920, Nr. 31. — s. auch **Lüppo-Cramer,** Phot. Korr. 1920, 270.

E. Valenta, Die Untersuchung von organischen Entwicklersubstanzen nach Clarke. Phot. Korr. 1920, 150.

Lüppo-Cramer, Ein neues Verfahren hochempfindliche und selbst farbenempfindliche Platten bei gewöhnlichem Kerzenlicht zu entwickeln. (Unter Zusatz von Phenosafranin). Phot. Ind. 1920, 754; Phot. Korr. 1920, 311.

B. T. J. Glover, Die Anwendung des Watkins-Faktor-Prinzips auf die Entwicklung von photographischen Platten und Papieren. Brit. J. 1920, 763, 779.

A. u. L. Lumière und **A. Seyewetz,** Über eine neue Verstärkungsmethode für Silberbilder mit chlorchromsauren Salzen. Phot. Korr. 1920, 282. — Chinone und andere Oxydationsmittel zur Überführung des Bildsilbers in Bromid oder Chlorid. Brit. J. 1920, 6.

S. E. Sheppard, Über die Wirkung des Eisengehaltes des Ammonpersulfates auf seine abschwächende Kraft. Chem. Zentr. 1920, IV, 59.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

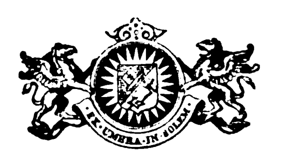
H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XXI

Mit 8 Tafeln



Leipzig, 1922
Verlag von Johann Ambrosius Barth

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des XXI. Bandes.

(Juni 1921 bis April 1922.)

Originalarbeiten.

Namen- und Sachregister.

(Über Bücherbesprechungen sehe man den vorstehenden Abschnitt.)

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1921
Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstrafse 16

12 Hefte bilden einen Band.
Preis des Bandes M. 60.—. Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.
Ausgegeben im Juli 1921.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Karl Schaum: Photometrische Studien I, II.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXI. Band. 1921. Heft 1 u. 2.

Über Untersuchungen in der zweiten positiven Gruppe des Bandenspektrums des Stickstoffs.

Von

Paul Zeit.

Einleitung.

Die Spektroskopie ist seit 30 Jahren auf ein viel höheres Niveau erhoben worden, seit man angefangen hat, den Bau der Spektren zu untersuchen, um auf diesem Wege zu einem Einblick in den Bau der emittierenden Teilchen, der Atome oder Molekeln zu gelangen. Nachdem zuerst Balmer das Gesetz für die Wasserstoffserie gefunden, konnten Kayser und Runge einerseits, Rydberg anderseits nachweisen, daß der Bau zahlreicher Spektren ganz gesetzmäßig sei. Zahllose spätere Arbeiten, unter denen nur Ritz für die Theorie, Paschen für experimentelle Untersuchungen genannt seien, haben so weit gefuhrt, daß Bohr versuchen konnte, den umgekehrten Weg einzuschlagen und den Bau eines Atoms zu ersinnen, welches die Serien emittiert. Das gelang unter Benutzung des Relativitätsprinzips und der Quantentheorie in wunderbarer Weise für die am einfachsten gebauten Atome, Wasserstoff und Helium. Wenn man auch noch sehr weit davon entfernt ist, für schwerere Atome ähnliche Rechnungen durchführen zu können, wenn es auch noch nicht gelungen ist, etwa die Erscheinungen des Zeemanneffekts oder der Druckverschiebung mit einem solchen Bau in Einklang zu bringen, kurz, noch vieles unklar erscheint und wohl noch wesentliche Veränderungen erfahren wird, so hat man doch den Eindruck, daß die Forschung sich auf aussichtsreichem Wege befindet.

All das gilt nur von den Linienspektren. Merkwürdigerweise sind für die andere Art von diskontinuierlichen Spektren, für Bandenspektren, unsere Kenntnisse weit geringer, trotzdem bei ihnen die Gesetzmäßigkeit des Baues beim ersten Anblick in die Augen

fällt. Hier sind wir nicht einmal über die Gesetze des Baues genügend unterrichtet. Wohl ist eine Reihe von Versuchen gemacht worden, auch für Bandenspektren Strukturformeln zu finden; doch nur zwei von ihnen haben besondere Bedeutung erlangt. Es sind die Theorien von Deslandres und von Thiele. Nach Untersuchungen und Berechnungen, die Deslandres 1885 bis 1887 vornehmlich an den Stickstoffbanden ausführte, stellte er drei Gesetze auf, deren erstes eine Regel für den Verlauf der Linien einer Einzelserie angibt: Die Schwingungszahlen der Linien einer Serie bilden eine arithmetische Reihe und lassen sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$n = a + A \cdot m^2,$$

wo a die Schwingungszahl der Anfangslinie, A eine Konstante, m eine ganze Zahl, in der Regel die Ordnungszahl der Linie bedeutet. Durch Rechnung läßt sich zeigen, daß bei dieser arithmetischen Reihe die zweiten Differenzen konstant, nämlich gleich $2A$ sein müssen. Das zweite Gesetz drückt eine Zuordnung mehrerer Serien derselben Bande zueinander aus. Es besagt, daß die einzelnen Serien ein- und derselben Bande in ihrem Aufbau identisch und nur gegeneinander verschoben seien. Was das erste Gesetz von dem Bau der Linienserien fordert, verlangt das dritte Gesetz von der Zuordnung der Kanten: Die Kanten eines Bandenspektrums lassen sich auch in arithmetische Reihen zusammenfassen, so daß zu jeder Kantenserie aus jeder Bandengruppe eine Kante gehört. Die verschiedenen Serien sind dabei identisch. — Alle genaueren Messungen haben ergeben, daß diese Gesetze nur angenähert richtig sind, daß sie zwar ein wichtiges Hilfsmittel bilden, um benachbarte, zusammengehörige Linien herauszufinden, daß sich aber längere Banden nicht nach ihnen berechnen lassen. Außer Deslandres hat nur noch Thiele eine Gleichung aufgestellt, die allgemein gültig sein soll. In allgemeinster Form lautet dieselbe:

$$\lambda = f([n + c]^2).$$

Mit ihrer Hilfe lassen sich ebenfalls Serien von Linien berechnen. Ein Punkt aber, der Thieles Formel von der Deslandres' sehr wesentlich unterscheidet, ist, daß der Abstand benachbarter Linien von der Kante aus wachsen, ein Maximum erreichen, dann aber wieder abnehmen soll, derart, daß die Bande in einer zweiten Endkante, die man den Schwanz der Serie genannt hat, zusammenlaufen soll. Derartige Schwänze hat man zuerst bei den sogenannten

Cyanbanden zu finden geglaubt. Allein die neuesten und genauesten Messungen und Berechnungen von Uhler[1]) zeigen, daß diese vermeintlichen Schwänze nicht in dem Sinne Thieles zu den Anfangskanten gehören.

Aber sicher ist, daß in diesem Spektrum die Abstände ein Maximum erreichen, dann wieder abnehmen. Es sind nur äußerst wenige Bandenspektren bekannt, in denen man ähnliches hat nachweisen können. Es ist daher von Interesse, daß ich im Stickstoffspektrum auch eine solche Bande habe finden können.

So müssen wir sagen, daß bisher noch keine befriedigende Formel für den Bau der Banden bekannt ist. Vollends aber ist man nicht imstande gewesen, einen Bau des emittierenden Teilchens zu ersinnen, der zur Emission der Banden führen würde. Die Aufgabe ist auch zweifellos weit schwieriger, da es sich bei den Emissionszentren aller Wahrscheinlichkeit nach um viel komplizierter gebaute Gebilde handeln wird; bei den Bandenspektren der Verbindungen sind es ja sicher die Verbindungsmolekeln. Bis vor wenigen Jahren haben sich daher die Untersuchungen über Bandenspektren darauf beschränkt, die Bandenlinien genau zu messen, die Serien herauszusuchen und im allgemeinen festzustellen, daß die Deslandresschen Gesetze nicht genau gelten. Aber in neuerer Zeit hat sich die Sachlage etwas anders gestaltet.

Es hatte sich gezeigt, daß die Bandenspektren etwas veränderlich sind, in dem Sinne, daß unter gewissen, meist nicht näher festgestellten Bedingungen einzelne Serien schwächer werden, so daß sie nach viel weniger Gliedern aufhören, verfolgbar zu sein, oder auch so, daß sie ganz verschwinden. Ferner hatte man gefunden, daß unter gewissen Umständen einzelne Linien äußerst schwach werden können, so daß eine Lücke in der Bande entsteht. Es schien wohl wert, diesen Erscheinungen näher nachzugehen. Sehr auffallend waren ferner in zahlreichen Banden fehlerhafte Linien; darunter ist verstanden, daß an einer Stelle plötzlich eine Linie fehlt oder durch zwei ersetzt, oder verschoben ist, oder daß ihre Intensität ganz aus der Reihe fällt. Solche merkwürdigen Erscheinungen sind bisher sehr wenig genauer verfolgt worden. Sie wurden besonders interessant durch Fortrat (3). Dieser französische Physiker untersuchte den Einfluß des Magnetfeldes auf Spektrallinien, insbesondere auf Bandenspektren. Schon durch die Untersuchungen

[1]) Astrophys. J. 42. 434—468. 1915.

anderer, z. B. von Croze und Dufour, waren Einwirkungen des Magnetfeldes auf Bandenspektren festgestellt und untersucht worden. Fortrat konnte sie nicht nur bestätigen, seine Untersuchungen haben eine prinzipielle Wichtigkeit durch den Nachweis von Störungen im Bandenbau erhalten, deren Existenz und Art durch das Studium der Magnetoptik enthüllt wird. Neben Verrückungen von Linien, beobachtet Fortrat Verbreiterungen und unsymmetrische Zerteilungen von Strahlen. So stellte er fest, daß das Magnetfeld auf mehrfache Weise die Liniengruppierungen regelt. Oft werden Linien, wie z. B. alle einfachen Nichtdoppellinien der Wasserdampfbande λ 3063 mehr oder weniger von ihrer Stelle verrückt; oft mehrere Linien zu einer einzigen zusammengezogen, wie in der grünen Kohlebande und wie die Triplets der Stickstoffserien; oft im Gegenteil entfernen sich unter seinem Einfluß die Komponenten einer anormalen Doppellinie. Diese und alle ähnlichen Wirkungen sind nach Fortrat nur Nebenwirkungen des wesentlichen Vorgangs der „régularisation“ und „simplification“ der Banden im Einfluß des Magnetfeldes. Es besteht kein Zweifel, wie wichtig diese Ergebnisse sind. Einmal bieten sie eine Erklärung, warum es bisher stets mißlang, die Linien eines Bandenspektrums einwandfrei durch eine Strukturformel in Übereinstimmung mit der Beobachtung darzustellen. Sie liefern sodann nicht nur einen Prüfstein fur die Richtigkeit der Zusammengehörigkeit einzelner Linien, sondern geben auch dem Theoretiker Hinweise und Anhaltspunkte für die Bildung eines Emissionsmodells, sie sind also ein Hilfsmittel, das man bei Bandenspektren noch entbehrte.

Änderungen in der Intensität, abnormaler Bandenbau, Störungen verschiedener Art, waren auch Gegenstand meiner Arbeit.

Meine Untersuchungen beschäftigten sich mit einem Teil des Stickstoffbandenspektrums, das zu den interessantesten und kompliziertesten aller Bandenspektren gehört. Man unterscheidet darin zahlreiche Teile

1. Die erste positive Gruppe von λ 771 μμ bis λ 510 μμ.
2. Die zweite positive Gruppe von λ 500 μμ bis λ 280 μμ.
3. Die dritte positive Gruppe[1]) von λ 300 μμ bis λ 200 μμ.

Als besonderes, sogenanntes

4. Viertes Stickstoffspektrum wird neuerdings (4) eine Reihe von sieben Banden bezeichnet im Gebiete λ 290 μμ bis

[1]) Näheres über diese Gruppen siehe H. Kayser, Spektroskopie V.

λ 260 $\mu\mu$. Dieses Spektrum tritt neben anderen Banden namentlich in dem Nachleuchten des Stickstoffs bei kondensierter Entladung auf. Die Ansichten, ob das Nachleuchten nur dem reinen Stickstoff zuzuschreiben oder an die Anwesenheit von Verunreinigungen, insbesondere von Sauerstoff geknüpft sei, gehen auseinander und sind noch nicht entschieden.

5. Die negative Gruppe von λ 522 $\mu\mu$ bis λ 330 $\mu\mu$. Während die erstgenannten Gruppen jedoch in der ganzen Funkenbahn wahrgenommen werden können, ist diese Gruppe hauptsächlich in der Nähe des negativen Pols zu beobachten.

6. Das sogenannte Ammoniakspektrum. Die Banden nehmen einen Bereich ein, der sich vom roten Teil des Spektrums bis zum violetten erstreckt.

7. Die sogenannten Cyanbanden bei λ 4606, λ 4216, λ 3883, λ 3590 und λ 3360.

Dieselben wurden zwar bisher unbestritten einer Kohlenstoffstickstoffverbindung, dem Cyan, zugeschrieben. Sie erscheinen außerordentlich stark im Kohlelichtbogen in Luft, während sie bei Metallelektroden im allgemeinen nicht sichtbar sind. Außerdem treten sie im Geißlerrohr fast stets als Verunreinigung auf, gleichviel mit welchem Gas das Rohr gefüllt ist. Anwesenheit von Stickstoff ist für das Auftreten der Cyanbanden notwendige Bedingung. Neuere Untersuchungen (5) haben eine Reihe von Gründen beigebracht, welche diese Banden dem reinen Stickstoff zuschreiben. Auch die vorliegende Arbeit zeitigte Beobachtungsmaterial zu der Frage der Herkunft der Cyanbanden (siehe S. 9, sowie Anmerkung zu S. 22).

Von den angeführten Teilen des Stickstoffbandenspektrums habe ich mich nun mit der zweiten positiven Gruppe beschäftigt, die ich deshalb etwas näher beschreiben will.

Dieses Spektrum setzt sich aus etwa 44 Banden zusammen, die unter sich mehrere Bandengruppen bilden. Im sichtbaren Teil übereinanderfallend, sind die Bandengruppen des ultravioletten Bereiches voneinander getrennt und zeigen schon nach dem bloßen Augenschein eine gesetzmäßige Ordnung. So zählt man, von der violetten Seite beginnend, in der ersten Bandengruppe 2, in der folgenden 3, in der weiteren 4, in der vierten Bandengruppe 5 einzelne Banden. Die folgenden Gruppen bestehen dann je aus 5 Banden.

Betrachtet man eine einzelne Bande bei geringer Dispersion, so erscheint sie als ein kontinuierliches Band, das in Richtung nach

dem roten Teil stetig an Lichtstärke zunimmt, um an der hellsten Stelle haarscharf abgeschnitten zu enden. Letztere Stelle hat man die Kante der Bande genannt und pflegt mit ihrer Wellenlänge die ganze Bande zu bezeichnen. Wendet man größere Dispersion an, so ändert sich das Aussehen etwas. Schon bei dem eben gekennzeichneten Bilde kann man feine dunkle Furchen feststellen, die überall das Farbenband durchsetzen. Bei Benutzung stärkerer Zerlegung erweitern sich diese Furchen. Die Bande zerfällt in Einzellinien, welche an der Kante so dicht gedrängt liegen, daß sie selbst durch unsere besten Hilfsmittel noch nicht völlig getrennt werden können. Im Verlauf der Bande nach Violett sind die Einzellinien immer weiter voneinander entfernt, um schließlich zu jedesmal drei Linien, den sogenannten Triplets zusammenzutreten. Je weiter nun ein solches Triplet in einer Bande von der Kante abrückt, um so mehr nähern sich seine drei Komponenten einander, um so enger wird also das Triplet, bis es im äußersten Falle zu einer einzigen Linie zusammenschrumpft. So kommt es, daß die Bandenteile immer linienärmer und damit lichtschwächer werden, je größer ihr Abstand von der Kante ist. Wenn ich oben die Kante als haarscharf abgeschnitten kennzeichnete, so gilt dies nur für Spektren von kleiner Dispersion. Bei großer Auflösung untersucht, verliert die Kante ihr ausgeprägtes Bild und löst sich in eine Unzahl von Linien auf, die sich noch vielfach berühren und überdecken. Charakteristisch ist dabei für alle Stickstoffbanden, daß drei starke Linien in jeder Kante liegen, die sich scharf von dem Liniengewirr abheben. Das vorstehend beschriebene Bild ist nun das typische bei den Stickstoffbanden. Diesen „regelmäßigen" Banden stehen aber andere Stickstoffbanden gegenüber, die, äußerlich betrachtet, eine Anhäufung von Linien zu sein scheinen und mit den ersteren nur die Abschattierung und Dreizahl der starken Kantenlinien gemeinsam haben. Solche „regellos" aussehenden Banden, die also anscheinend den charakteristischen Tripletbau vermissen lassen, sind nicht selten unter den Stickstoffbanden, sie bilden vielmehr die Mehrzahl. Zwar haben jene Physiker, die bisher im zweiten positiven Stickstoffspektrum Bandenmessungen anstellten, sich ausschließlich mit den „regelmäßigen" Banden beschäftigt. Es lag allerdings nahe, die nach spektroskopischen Begriffen wirklich hübschen Banden zu bevorzugen und bei ihnen, wo die regelmäßigen Tripletfolgen schon dem unbewaffneten Auge sichtbar sind, bestimmte Gesetzmäßigkeiten zu erwarten, im Gegensatz zu den Linien-

anhäufungen der anderen Banden. Doch scheint zur genauen Kenntnis des Stickstoffspektrums es unerläßlich, gerade diese Banden, als die zahlreichsten, zur Untersuchung heranzuziehen, zumal da sie es sind, die mehrfach solche Störungen zeigen, deren Bedeutung bereits näher gekennzeichnet wurde. Zunächst untersuchte ich die

Abhängigkeit des Intensitätsverlaufs in den Stickstoffbanden von Druckunterschieden.

§ 1. Vorbemerkung. Von Konen und Hagenbach (6) war zuerst bemerkt worden, daß das Aussehen der negativen wie positiven Stickstoffbanden einen verschiedenen Intensitätsverlauf zeige, je nachdem das emittierende Gas unter niederem oder Atmosphärendruck stehe. In letzterem Falle zeigte sich, daß die Banden einen viel gleichmäßigeren Intensitätsabfall hatten, wie bei kleineren Drucken, dadurch hervorgerufen, daß einzelne Linienserien fehlen. Deslandres (7), Hagenbach (8), Fabry u. Buisson (9) erneuerten diese Untersuchungen und wiesen nach, daß einige der negativen Banden stärker, andere schwächer werden. Bezüglich der positiven Banden behauptet Hagenbach, daß unter hohem Druck eine der drei stärkeren Serien fehle. Zu diesen Resultaten kam Hagenbach, als er Metallbogen in Luft unter vermindertem Druck brennen ließ; dabei erhielt er an der Anode das positive Bandenspektrum des Stickstoffs von gleichem Intensitätsverlauf, wie es oben für Atmosphärendruck gekennzeichnet ist. Fabry u. Buisson finden im Geißlerrohr 5 Serien in den Stickstoffbanden, im Bogen unter vermindertem Druck fehlen zwei Serien hiervon, während die drei übrigen in ihrer Intensität verstärkt sind und so das beobachtete gleichmäßige Abklingen des Bandenverlaufs bedingen.

Ein ähnlicher Fall von Unterschiedlichkeit im Intensitätsverlauf liegt bei der Cyanbande λ 3883 vor, je nachdem der Bogen unter Atmosphärendruck brennt, oder das Spektrum bei kleinem Druck im Geißlerrohr erzeugt wird. Haferkamp (10) fand, daß bei etwa 10 mm ein Minimum der Intensität vorhanden ist, welches aber durch eingeschaltete Kapazität kompensiert werden kann.

Durch letztere Arbeit war mir für die Aufklärung der Intensitätsunterschiede im Stickstoffspektrum sowohl die Vermutung eines Druckeinflusses wie auch die Richtung meiner Versuche gegeben.

§ 2. Versuchsanordnung. Ich benutzte ein Geißlerrohr aus Glas von etwa 50 cm Länge und 5 mm Kapillarenweite. Zur Variation und Regulierung des Druckes war das Rohr mit einer mit

Stickstoff gefüllten Glaskugel durch eine feine Kapillare verbunden. Zwei Glashähne ließ ich in der Kapillare zwischen Kugel und Geißlerrohr so anbringen, daß der Stickstoffinhalt der Kapillarenfüllung zwischen den Hähnen von der Menge war, um, in das Geißlerrohr eingelassen, dort den Druck um etwa 1 mm zu steigern. Zur Druckmessung hatte ich zwischen Kapillare und Rohr ein kleines Quecksilbermanometer angeschmolzen. Den Stickstoff stellte ich aus atmosphärischer Luft dar: Kohlensäure wurde durch Kalilauge, Sauerstoff durch Pyrogallussäure und Überleiten über eine glühende Kupferspirale absorbiert. Als Trockenmittel war konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd eingeschaltet. Letzteres Trockenmittel führte ich auch in den oben beschriebenen Vorratsgasbehälter ein. Die Aufnahmen wurden an einem Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und etwa 6300 Furchen pro Zentimeter gemacht und zwar in zweiter Ordnung, die bei guter Justierung hinreicht, um eine Auflösung der Banden in die bekannten Triplets herbeizuführen.

§ 3. Versuche. a) Ich machte Aufnahmen bei 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm, 7 mm, 10 mm, 14 mm und 18 mm Druck. Die Belichtungszeiten waren verschieden lang, von $^1/_4$ Stunde bis 3 Stunden bei den höheren Drucken, um als brauchbare Vergleichsobjekte Aufnahmen mit möglichst gleicher Schwärzung an der Kante zu erhalten. Resultat: Änderungen besonderer Art, namentlich Intensitätsänderungen, die zur Untersuchung standen, zeigten sich nicht. — Auffällig war, daß die Aufnahmen bei den kleinsten Drucken einen Bandenverlauf von λ 3500 bis zur folgenden Kante λ 3371 von besonderer Struktur zeigten. Näheres hierüber ist im § 8 dieser Arbeit angegeben.

b) Da Haferkamp den Einfluß der Kapazität bei Cyan festgestellt hatte, unternahm ich nunmehr eine Serie von Aufnahmen, von 1—10 mm Drucken, wobei ich Leidener Flaschen in den sekundären Stromkreis einschaltete, von einer Flasche bis zu einer Batterie von acht großen Flaschen variierend. Auch hier ein eindeutig negatives Resultat im Sinne der gesuchten Änderung und Beeinflussung. Andererseits stellte ich eine andere Einwirkung fest, die nicht nebensächlich sein dürfte: Die vierte Cyanbandengruppe bei λ 3883, die bei meinen Aufnahmen der Versuchsreihe a) als Verunreinigung erschienen war, verschwand schon beim Einschalten von einer Leidener Flasche oder war nur als schwach feststellbar. Beim Einschalten mehrerer Flaschen verschwanden diese Cyanbanden nicht

nur, sondern unterblieben nunmehr auch, wenn ich ohne Kapazität das Rohr betrieb. Ich erwähne diese Nebenerscheinung einerseits, weil damit eine einfache Methode gegeben ist, die oft lästigen Cyanbanden dauernd zum Verschwinden zu bringen, sodann, weil sie mir gegen die Definierung der Cyanbanden als Stickstoffbanden [1]) zu sprechen scheint. Steht doch der vorhin beschriebene merkwürdige Einfluß auf diese Bandengruppe in sonderbarem Gegensatz zu der Unbeeinflußbarkeit der übrigen Stickstoffbanden durch Kapazität (5).

c) Die Versuchsreihe mit Leidener Flaschen wurde wiederholt und eine Funkenstrecke von 5 mm eingeschaltet. Auch hier keine Unterschiedlichkeit im Intensitätsverlauf. Bei diesen Versuchen trat die von Lewis, Strutt und Fowler schon früher beobachtete und beschriebene Erscheinung des Nachleuchtens auf. Der Gasinhalt des Geißlerrohrs war nach der Stromunterbrechung wohl bis zu 1 Minute stark leuchtend.

d) Entsprechend der Kapazität und Funkenstrecke wurde dann Selbstinduktion eingeschaltet, ohne daß ein Einfluß sich zeigte [2]), auch nicht bei wiederholten und variierten Versuchen.

e) Ich stellte nun Aufnahmen bei Atmosphärendruck her, wobei ich als Lichtquelle mich des zwischen Messingelektroden überspringenden Funkens bediente und zwar die bei passender Entfernung der Elektroden voneinander dabei auftretende sogenannte Stickstoffflamme auf den Spalt projizierte. Ich erhielt die Stickstoffbanden mit der abweichenden gleichmäßigen Intensitätsverteilung, wie sie im § 1 beschrieben wurde. Angestellte Versuche zeigten, daß es dabei gleichgültig ist, ob der Funken in einer Stickstoffatmosphäre oder in Luft, ob in trocknem oder in feuchtem Medium überspringt.

f) Ganz analoge Aufnahmen wie die unter e) gekennzeichneten erhielt ich sodann bei Leuchterregung des Stickstoffs durch hochgespannten Gleichstrom im Oxydkathodenrohr aus Quarz [3]) und zwar

[1]) Kurz vor der Drucklegung dieser Arbeit erhielt ich Kenntnis von einer neuen Abhandlung, welche die Zuordnung der Cy-Banden zu den N-Banden zu widerlegen sucht. Vergl. P. Barratt, The origin of the „Cyanogen" bands. Proc. Roy. Soc. A. 98. 40—49. 1920.

[2]) In einer während des Krieges erschienenen Arbeit (11) teilt Lewis im Gegensatz hierzu mit, daß er bei Einschalten von Selbstinduktion eine Einwirkung gefunden habe, die ein analoges Bild von dem Bandenverlauf bei Atmosphärendruck zu sein scheint.

[3]) Rohr- und Versuchsmethode sind von Wolter (14) genau beschrieben.

bei niedrigen Drucken. — Ein Unterschied machte sich zwar bemerkbar, der aber nicht direkt in den Rahmen des hier zur Beobachtung stehenden hineinfällt: Auf sämtlichen Aufnahmen, ob mit Wechselstrom- oder Gleichstromröhre erzeugt, zeigten sich in einer Reihe von Banden „Löcher“ oder Lücken in ihrem Verlauf, darüber an einem Beispiel im § 10 dieser Arbeit berichtet wird. Die Aufnahmen bei Atmosphärendruck zeigten diese „Löcher“ oder Intensitätsminima nicht.

Fasse ich nun die Ergebnisse der vorstehend aufgeführten Versuche zusammen, so haben sie meines Erachtens unzweideutig ergeben, daß bei der in Frage stehenden Erscheinung von einem direkten Druckeffekt keine Rede sein kann. Das zeigten die Variationen der Drucke, das bewiesen überdies die gleichgearteten Bilder, welche die Gleichstromröhre bei vermindertem, die Funkenaufnahmen bei Atmosphärendruck darboten. Es würde sich nunmehr empfehlen, die gleichartige Bilder erzeugenden Entladungsbedingungen sämtlich bei großer Dispersion zu untersuchen, da die kleinen Dispersionen eines 1 m Gitters, noch weniger die eines Spektrographen, bei weitem nicht hinreichen, um über die Struktur bestimmtes aussagen zu lassen. Es wäre also dieselbe Bande, etwa λ 3371, die sich hierzu gut eignet, zu untersuchen und zu messen:

1. Im Funken bei Atmosphärendruck,
2. im Bogen unter vermindertem Druck,
3. bei Gleichstromentladung im Oxydkathodenrohr unter vermindertem Druck,
4. bei Wechselstromentladung im Geißlerrohr bei geringem Druck und Selbstinduktion,
5. bei Wechselstromentladung in zur Rotglut erhitztem Quarzrohr.

Bei allen fünf Entladungen, die ich in weiteren Arbeiten mit großer Dispersion zu untersuchen beabsichtige, kann ein gleichartiger, langsam abfallender Intensitätsverlauf beobachtet werden, ohne daß über die diese Änderung bedingende Struktur Messungsmaterial vorliegt, was nur bei größtmöglicher Dispersion erschöpfend sein kann. Soweit dies jetzt bekannt ist, wird der gleichmäßige Intensitätsabfall dadurch hervorgerufen, daß von dem bei der gewöhnlichen Wechselstromentladung feststellbaren, namentlich an der Kante starken Linienserien einzelne schwach sind oder ganz unterdrückt werden; daß also das Spektrum bei den angeführten fünf Entladungsarten linienärmer ist und somit einfacher zu sein scheint, als das weit komplizierter gebaute Spektrum, welches Stickstoff bei

der Wechselstromerregung eines Induktoriums ergibt. Es schien daher erforderlich, letzteres Spektrum, als das allgemeinere, zuerst genau zu studieren, um für jene angeführten Fälle die Vergleichsunterlage zu schaffen. Aus diesem Grunde benutzte ich Wechselstrom eines Induktoriums und Geißlerrohr zur

Untersuchung der Strukturverhältnisse in Stickstoffbanden.

§ 4. Vorbemerkung. Bei der Auswahl der Banden ließ ich mich durch die bei vorstehend beschriebenen Versuchen gefundenen Abnormalitäten leiten. So wurde zunächst jene merkwürdige Bande untersucht, die bei den auf Seite 8 unter a) beschriebenen Versuchen auftrat und deren Tripletfolge ein entgegengesetztes Bild darbietet, wie es sonst der Verlauf der Stickstoffbanden zeigt. Alsdann wurden die beiderseits anschließenden Banden λ 3371 und λ 3500 gemessen. Zur Erzeugung des Spektrums von großer Dispersion dienten zwei Rowlandsche Konkavgitter von 6,3 m und 6,6 m Krümmungsradius und etwa 8000 Furchen auf den Zentimeter. Die Aufnahmen wurden in der 2. Ordnung gemacht.

§ 5. Tabellen der Messungen. In den Meßtabellen sind die aufgefundenen starken Serien durch die Buchstaben a, b, c, die schwachen durch α, β, γ usw. gekennzeichnet. Zur Unterscheidung beim Zitieren sind den Serienbuchstaben der Bande λ 3371 laufende Zahlen beigefügt, als welche ich die Ordnungszahlen wählte, wie sie sich nach dem 1. Deslandresschen Gesetz berechnen lassen.

Aus zwei gemessenen Wellenlängenangaben bestimmen sich die zugehörigen Schwingungszahlen nach der Gleichung $n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$. Die Konstante A ist die Hälfte der 2. Differenzen, wie sich durch zweimaliges Differenzieren der Deslandresschen Gleichung $n = \alpha + A \cdot m^2$ zeigen läßt. Bei der Berechnung wurde das arithmetische Mittel aus den beobachteten 2. Differenzen genommen. Der Unterschied in der Ordnungszahl der beiden gewählten Wellenlängen ist durch Abzählen festzustellen, also $m_2 - m_1 = d$. Danach läßt sich m durch lauter bekannte Größen darstellen:

Zum Beispiel:

$$n_1 = \alpha + A m_1^2 \qquad m_2 - m_1 = d$$
$$n_2 = \alpha + A m_2^2 \qquad m_2 = d + m_1$$
$$n_2 - n_1 = A \cdot (m_2^2 - m_1^2) = A \cdot (m_2 - m_1)(m_2 + m_1) = A \cdot d \cdot (2 m_1 + d)$$
$$m_1 = \frac{n_2 - n_1}{2 A \cdot d} - \frac{d}{2}.$$

Beispiel für Serie c″:

$$\lambda_1 = 3364{,}228 \qquad n_1 = 2972{,}4501 \qquad 2A = 0{,}037$$
$$\lambda_2 = 3335{,}354 \qquad n_2 = 2998{,}1825 \qquad d = 24$$
$$n_2 - n_1 = 25{,}7325$$
$$m_1 = \frac{25732{,}5}{888} - 12 = 16{,}9 = \mathbf{17}.$$

Abkürzungen in den Tabellen:

di = dick; dü = dünn; do = doppelt; u = unscharf; s = schwach;] = zusammenhängend, dunkler Untergrund; K = Kantenlinie.

λ	Serie	Bem.	λ	Serie	Bem.	λ	Serie	Bem.	λ	Serie	Bem.
3500,481		1. K	3497,220			3491,943		]	3484,997	a	
,434			96,898			,901			,519	b	Hauptstörungsgebiet; Intensität geschwächt
,338			,661			,866	b		,251		
,315			,561			,757			—		
,183			,399		]	,589	a		—		
,142			,377			,547			—		
,048		2. K	,321			,511		u	83,741	a	
3499,996		di do?	,106			,255		dü	,377		
,906			,031			,119			,268	b	
,770			95,967		dü u	,078			,113		
,740			,898		]	90,979		]	82,920		
,672			,854			,962	b		,900		
,572		] 3. K	,813			,606	a		—		
,546			,715		do? di	,248			—		
,502			,693		]	,209			—		
,455			,587			,012	b		,001	b	
,428			,548			89,997			81,526	c?	
,391			,373		]	,946			,099	a	
,338		]	,350			,670		u	80,669	b	
,279			,322			,571	a		,184	c?	
,147		dü	,094	a		,468			79,711	a	
,110			,031		di do?	,330			,295	b	
,052			94,764			,288			78,870	c?	
,028		dü	,731			,014			,779		
98,921			,631		u	,007	b		,623		
,893			,333	b	]	88,497	a		,526		
,711			,286	a		,363			,280	a	Intensitätsminimum
,652			,125			,324			77,868	b	
,616			,089			87,947	b		—		
,475			,011			,802			—		
,324			93,857		dü u	,528			76,801	a	
,266			,812			,373	a	]	,412	b	
,236			,544	b		,341			,018	c?	
,069			,438	a		,302			75,288	a	
97,927		u	,245			86,864	b		74,902	b	
,899		u; Intensitätsminimum	92,988			,277		]	,514	c?	
,777			,751		]	,238			,001		
,588			,724	b		,211	a		73,749		
,530			,681			85,703	b		,710	a	
,495		u	,533	a		,614			,328	b	
,410			,156			,163			72,996	c?	
,297		u	,041			,121			,102	a	

λ	Serie	Bem.
3471,728	b	
,344		
70,452	a	
,100	b	
69,775		
68,754	a	
,655		
,440	b	
,396		
67,017	a	
66,680	b	
,287		
65,236	a	
64,888	b	
3443,668	a b	u
,658	c	u
40,378	a	u
,368	b	u
,335	c	u
37,078	a	u
,054	b	u
36,993	c	u
33,776	a	
,726	b	
,646	c	
30,466	a	
,395	b	
,292	c	
27,140	a	
,049	b	
26,916	c	
23,803	a	
,669	b	
,517	c	
20,436	a	
,282	b	
,096	c	
17,058	a	
16,864	b	
,645	c	
13,661	a	
,413	b	
,160	c	
10,227	a	
09,939	b	
,660	c	
06,779	a	
,435	b	
,115	c	
03,299	a	
02,900	b	
,537	c	
3399,802	a	
,337	b	

λ	Serie	Bem.
3398,925	c	
96,290	a	
,744	b	
95,270	c	
92,769	a	
,116	b	
91,587	c	
89,238	a	
88,468	b	
87,856	c	
85,713	a	
84,782	b	
84,072	c	
82,202	a	
81,050	b	
80,222	c	
78,729	a	
77,274	b	
76,299	c	
75,335	a	
3371,438	α_0	] 1. K
,402		]
,369		]
,317		
,273		
,181	β_0	] 2. K
,123		] do
,084		]
,043		
70,994		
,935		di do?
,846		] 3. K
,756		]
,718		]
,666		
,620		
,560		]
,530		]
,476		]
,430		]
,367		di do? u
,304		]
,278		]
,162		]
,119		]
,079		{ Geist? oberer Geist = 3373,120
,032		{
69,900		] {
,847		] {
,765		{ u
,595		] {
,545		] {

λ	Serie	Bem.
3369,504		{ Geist? oberer Geist = 3372,864
,381	α_{10}	] {
,363		] {
,306	b_9	
,252		
,180	c_7'	{ Geist? oberer Geist = 3372,522
,150	c_7''	{ u
,104		{
68,917	b_{10}	
,869	c_8'	
,840	c_8''	
,805		
,755	a_{12}	
,666		
,608		
,529	c_9'	
,495	$b_{11} c_9''$	u
,435	α_{12}	di do?
,258		
,180	a_{13}	
,130	c_{10}'	
,095	c_{10}''	
,010	b_{12}	
67,962		
,941		
,902	α_{13}	
,865		
,684	c_{11}'	
,665	$\beta_{13} c_{11}''$	u
,564	a_{14}	
,476	b_{13}	
,432		do?
,333	a_{14}	
,216	c_{12}'	
,203	c_{12}''	
,090	β_{14}	
66,968		
,906	a_{15} b_{14}	
,868		
,716	$\alpha_{15} c_{13}'$	do u
,684	c_{13}''	
,485	β_{15}	
,280	b_{15}	di do?
,210	a_{16}	
,158	c_{14}'	
,131	c_{14}''	
,066	α_{16}	
65,832	β_{16}	
,629	b_{16}	di do?
,567	c_{15}'	
,535	c_{15}''	
,473	a_{17}	
,369	α_{17}	
,140	β_{17}	
64,958		
,932	$b_{17} c_{16}'$	u

λ	Serie	Bem.
3364,903	c_{16}''	
,692	a_{18}	
,629	α_{18}	
,403	β_{18}	
,260	c_{17}'	
,228	c_{17}''	
,169	b_{18}	
63,873	a_{19}	]
,848	α_{19}	]
,627	β_{19}	
,543	c_{18}'	
,511	c_{18}''	
,374	b_{19}	
,014	a_{20} α_{20}?	u
62,983		
,785	c_{19}'	
,752	c_{19}''	
,542	b_{20}	
,161	α_{21}	
,111	a_{21}	
61,981	c_{20}'	{ do?
,949	c_{20}''	{ β_{21}?
,661	b_{21}	
,250	α_{22}	
,169	a_{22}	
,135	c_{21}'	
,102	c_{21}''	
60,741	b_{22}	
,304	α_{23}	
,245	c_{22}'	
,214	c_{22}''	
,188	a_{23}	
59,775	b_{23}	
,307	α_{24}? c_{23}'	do u
,280	c_{23}''	
,173	a_{24}	
58,778	b_{24}	
,337	c_{24}'	
,307	c_{24}''	
,278	α_{25}	
,114	a_{25}	
,082	β_{25}	
57,731	b_{25}	
,319	c_{25}'	
,285	c_{25}''	
,205	α_{26}	
,011	a_{26} β_{26}	u
56,648	b_{26}	
,267	c_{26}'	
,230	c_{26}''	
,091	α_{27}	
55,903		
,889	a_{27} β_{27}	u
,846	γ_{27}	u
,774		
,531	b_{27}	

λ	Serie	Bem.	λ	Serie	Bem.	λ	Serie	Bem.	λ	Serie	Bem.
3355,489			3349,552	γ_{32}	u	3342,656	α_{37}		3330,273	b_{44}	
,162	c_{27}'		,301	b_{32}		,484	β_{37}		,116	c_{44}'	
,131	c_{27}''		,266			,401			,082	c_{44}''	
,093			,016	c_{32}'		,328	a_{37}		28,655	a_{45}	
54,932	α_{28}		48,987	c_{32}''		,294	γ_{37}	u	,433	b_{45}	
,732	β_{28}		,957			,063	b_{37}		,277	c_{45}'	
,706	a_{28}		,522	α_{33}		,023			,249	c_{45}''	
,666	γ_{28}	u	,343	β_{33}		41,840	c_{37}'		26,774	a_{46}	
,591			,224	a_{33}		,818	c_{37}''		,559	b_{46}	
,370	b_{28}		,189	γ_{33}	u	,778			,412	c_{46}'	
,336			47,931	b_{33}		,483			,381	c_{46}''	
,019	c_{28}'		,895			,082	α_{38}		24,852	a_{47}	
53,987	c_{28}''		,663	c_{33}'		40,913	β_{38}		,639	b_{47}	
,949			,635	c_{33}''		,799			,492	c_{47}'	
,732	α_{29}		,598			,755	a_{38}		,470	c_{47}''	
,641			,116	α_{34}		,693	γ_{38}	u	22,893	a_{48}	
,543	β_{29}		46,937	β_{34}		,563			,691	b_{48}	
,490	a_{29}		,809	a_{34}		,502	b_{38}		,553	c_{48}'	
,449	γ_{29}	u	,774	γ_{34}	u	,457			,519	c_{48}''	
,159	b_{29}		,528	b_{34}		,291	c_{38}'		20,894	a_{49}	
,116			,488			,261	c_{38}''		,687	b_{49}	
52,830	c_{29}'		,268	c_{34}'		39,867			,551	c_{49}'	
,798	c_{29}''		,241	c_{34}''		,475	α_{39}		,530	c_{49}''	
,764			,202			,307	β_{39}		18,864	a_{50}	
,491	α_{30}		45,671	α_{35}		,145	a_{39}		,665	b_{50}	
,300	β_{30}		,629			,134			,537	c_{50}'	
,231	a_{30}		,496	β_{35}		38,897	b_{39}		,504	c_{50}''	
,195	γ_{30}	u	,408			,692	c_{39}'		16,785	a_{51}	
,172			,349	a_{35}		,664	c_{39}''		,588	b_{51}	
51,917	b_{30}		,317	γ_{35}	u	37,492	a_{40}		,468	c_{51}'	
,862			,074	b_{35}		,251	b_{40}		,441	c_{51}''	
,600	c_{30}'		,041			,056	c_{40}'		14,683	a_{52}	
,571	c_{30}''		44,832	c_{35}'		,029	c_{40}''		,490	b_{52}	
,535			,807	c_{35}''		35,805	a_{41}		,372	c_{52}'	
,209	α_{31}		,772			,564	b_{41}		,343	c_{52}''	
,024	β_{31}		,182	α_{36}		,380	c_{41}'		12,534	a_{53}	
50,936	a_{31}		,004	β_{36}		,354	c_{41}''		,338	b_{53}	
,899	γ_{31}	u	43,887			34,075	a_{42}		,237	c_{53}'	
,626	b_{31}		,859	a_{36}		33,842	b_{42}		,208	c_{53}''	
,586			,821	γ_{36}	u	,667	c_{42}'		10,351	a_{54}	
,328	c_{31}'		,594	b_{36}		,640	c_{42}''		,171	b_{54}	
,298	c_{31}''		,555			32,305	a_{43}		,059	c_{54}'	
,265			,360	c_{36}'		,075	b_{43}		09,732		1. K
49,886	α_{32}		,332	c_{36}''		31,906	c_{43}'		,360		2. K
,700	β_{32}		,302			,877	c_{43}''		08,961		3. K
,599	a_{32}		,205			30,499	a_{44}				

§ 6. Genauigkeit der Messungen. — Diskussion der 2. Differenzen. Das Ausmessen der Platten geschah auf den beiden Teilmaschinen des phys. Instituts. Eine genaue Beschreibung derselben findet sich im Handbuch der Spektroskopie, Bd. 1, S. 664. Jede Messung besteht aus 4 Einzelmessungen; Verfahren und Zweckmäßigkeit dieser Methode ist von Kayser in dem genannten Werke Bd. 1, S. 725 eingehend erörtert.

Die Stickstoffbanden, wenigstens in jenen Teilen, wo die typischen Triplets äußerlich als solche erkennbar sind, gehören zu den günstigsten, die man sich beim Messen wünschen kann, ihre Güte nimmt natürlich ab, je mehr man sich dem Liniengewirr der Kanten nähert. Zum Vergleich wurde das Eisenbogenspektrum bei halbabgeblendeter Platte über das Stickstoffspektrum photographiert. Dabei wird allerdings die Meßgenauigkeit selbst der besten Linien beeinträchtigt, wenn die Einzellinien, die als Normalen dienen, nicht von entsprechender Qualität sind. Als Zahlenwerte dieser Normalen benutzte ich die interferometrisch bestimmten sogen. internationalen. Kritische Vergleiche der Einzelmessungen für ein und dieselbe Linie lassen von meiner Meßgenauigkeit behaupten, daß die Fehlergrenze selbst bei den größten Abweichungen in den Tausendsteln einer A.-E.[1]) bleibt und die Hundertstel A.-E. richtig sind. In der Gewißheit dieser Meßgenauigkeit wurde ich vorübergehend schwankend gemacht durch die Unterschiedlichkeit in den 2. Differenzen wie sie z. B. auf S. 16 bei dem dort aufgeführten Serienstück der Bande λ 3371 ersichtlich sind. Es ist dies eine besondere Ursache, weshalb dem vorliegenden Abschnitt ein etwas breiterer Raum gewährt wird; doch dürfte dies auch durch die prinzipielle Bedeutung, welche die Frage der Meßgenauigkeit hat, genügend gerechtfertigt sein.

Zu meiner Orientierung habe ich zunächst die meisten Arbeiten der letzten Jahrzehnte über Messungen in Bandenspektren durchgesehen. Ich fand ausnahmslos in allen Arbeiten keine konstanten 2. Differenzen. Um einige Beispiele zu nennen: Hermesdorf (12) führt eine Serie aus der Stickstoffbande λ 3577 an mit den 2. Differenzen 62, 29, 53, 27, 63, 18, 58, 29, 60, 42, 43, 14, 80 und kommt nach einer Diskutierung dieses Resultats zum Schluß, „daß also die Deslandressche Gleichung die Struktur der Serie nicht wiedergibt". Komp (13) teilt in seiner Messung der grünen Kohlebande u. a. Seite 21 als 2. Differenzen mit: 133, 85, 122, 107, 98, 116, 89, 111, 105, 95, 109. Wolter (14), den ich als drittes Beispiel erwähnen will, nennt in seiner Arbeit u. a. folgende Reihe von 2. Differenzen: 52, 50, 40, 48, 34, 34, 11, 17, 8, 36, 37. Auch bei Wolter haben diese regellosen Schwankungen augenscheinlich Bedenken erzeugt, so sagt er S. 23: „Die größte Schwierigkeit bei der rechnerischen Zusammenstellung der Serien liegt darin, daß

[1]) 1 A.-E. = Ångströmsche Einheit = 0,0000001 mm.

die 2. Differenzen außerordentlich klein sind, sie reichen nahe an die Fehlergrenze heran. Die dadurch auftretenden Schwankungen in der Größe der 2. Differenzen geben dann dem Zahlenbilde der Serien etwas Ungewisses und Unbefriedigendes, obwohl die Abweichungen an sich betrachtet gar nicht groß sind usw.", sodann heißt es „im weiteren Verlauf der Serien kommen allerdings dann Sprünge vor, die sich im Hinblick auf die wiederholte und sorgfältige Messung nicht wohl als Beobachtungsfehler deuten lassen."

Bisher standen also alle Autoren bei der kritischen Prüfung der Frage der 2. Differenzen vor der Alternative, entweder dem 1. Deslandresschen Gesetze auch in kürzerem Bereich die genaue Gültigkeit abzusprechen oder in größeren Messungsfehlern die Ursache für die Schwankungen um ihren Mittelwert zu suchen. Auch ich stand also vor diesem Dilemma. Ich werde zeigen, daß noch eine dritte Möglichkeit besteht, den Mißklang zwischen Beobachtung und Gesetz zu erklären. Es läßt sich nämlich beweisen, daß die Schwankungen der 2. Differenzen gar nicht eine entsprechend große in den Wellenlängenangaben bedingen, so daß die beobachteten Abweichungen der ersteren von ihrem Mittelwert, wider Anschein, im Bereich der Fehlergrenzen bleiben. Als Beweis hierzu führe ich ein Serienstück der Bande λ 3371 mit den 1. und 2. Differenzen an. Daneben schreibe ich dieselbe Serie, darin geringfügige Änderungen an den Wellenlängenangaben vorgenommen sind, die jedoch innerhalb der Fehlergrenzen bleiben. Das Ergebnis ist, daß nunmehr „Ordnung" in die 2. Differenzen kommt.

Ordnungszahl	λ gemessen	1. Diff.	2. Diff.	Änderung an der λ	λ infolge Änderung	1. Diff.	2. Diff.
a 36	3343,859	1,490		− 0,001	3343,858	1,496	
35	45,349	1,460	30	+ 0,005	45,354	1,456	40
34	46,809	1,415	45	+ 0,001	46,810	1,416	40
33	48,224	1,375	40	+ 0,002	48,226	1,376	40
32	49,599	1,337	38	+ 0,003	49,602	1,336	40
31	50,936	1,295	42	+ 0,002	50,938	1,296	40
30	52,231	1,259	36	+ 0,003	52,234	1,256	40
29	53,490	1,216	43	—	53,490	1,216	40
28	54,706	1,183	33	—	54,706	1,176	40
27	55,889 [1]	1,122	61 [1]	− 0,007 [1]	55,882	1,136	40
26	57,011 [1]	1,103	19 [1]	+ 0,007 [1]	57,018	1,096	40
25	58,114	1,059	44	—	58,114	1,056	40
24	59,173	1,015	44	− 0,003	59,170	1,016	40
23	60,188		475:12=40 Mittel	− 0,002	60,186		

[1] Man beachte übrigens, daß an diesen Stellen je 2 Linien verschiedener Serien sich nahezu decken, daher die Meßgenauigkeit beeinträchtigen; vgl. Meßtabellen S. 13.

Ich wählte diesen Bereich deshalb, weil an einer Stelle besonders starke Abweichungen in den 2. Differenzen auftreten: 44, 19, 61, 33! Auf den ersten Blick ist man in der Tat versucht, Messungsfehler zu vermuten, die mehrere Hundertstel A.-E. ausmachen. Die obige Gegenüberstellung der Messung und der abgeänderten Serie zeigt indes, daß dieser Schluß unbegründet ist. Die notwendigen „Korrekturen“, welche die Wellenlängenangaben erleiden müßten, um gleichmäßige 2. Differenzen zu bedingen, fallen durchweg in den Bereich der Messungsfehler und sind wesentlich kleiner, als man anzunehmen geneigt war. Es folgt daraus, daß die Schwankungen in den 2. Differenzen ohne weiteres keinen Maßstab abgeben, die Meßgenauigkeit zu beurteilen, selbst wenn die genaue Gültigkeit des 1. Deslandresschen Gesetzes vorausgesetzt wird.

Nachdem überdies, wie schon in der Einleitung berichtet wurde, Untersuchungen der jüngsten Zeit erwiesen haben, daß in allen Banden mit Störungen, Verlagerungen der Linien und anderen Unregelmäßigkeiten zu rechnen ist, darf erst recht eine genaue, zahlenmäßige Übereinstimmung mit den Forderungen des 1. Deslandresschen Gesetzes nicht erwartet werden, wie auch Deslandres selbst von seinen Gesetzen sagt: elles ne sont qu'une première approximation et il ne peut exister de loi exacte, car il y a toujours des pertubations.

§ 7. Deslandres oder Thiele? Es wäre nun aber verfehlt, damit die Schlußfolgerungen der meisten früheren Bandenmessungen als entkräftet anzusehen, die aus den Schwankungen der 2. Differenzen ihr Argument gegen die Gültigkeit des 1. Deslandresschen Gesetzes entnommen haben. Das würde zwar der Fall sein, wenn eine solche „Korrektur“, wie sie für kurze Serienstücke oben als möglich erwiesen wurde, für eine ganze Serie innerhalb der Fehlergrenze ausführbar wäre. Dahingehende Versuche zeigen aber, daß dies unmöglich ist, vielmehr beweist die regelmäßige Zunahme der Korrekturen an den beiden Enden eines auf gleiche Differenzen gebrachten Bereiches, daß von konstanten 2. Differenzen für die ganze Serie keine Rede sein kann. Wohl ließ sich dagegen die Serie mit solchen kleinen Änderungen so anordnen, daß die 2. Differenzen zwar abschnittweise konstant, insgesamt aber langsam abnehmen bei Entfernung der Linien von der Kante. Diese Abnahme ist überdies auch leicht erkenntlich zu machen; faßt man nämlich gruppenweise die zweiten Differenzen zusammen und bildet ihren

Mittelwert, so ergibt sich eine abnehmende Zahlenreihe. Ein Beispiel hierfür: Die Bande λ 3371, Serie a hat folgende 2. Differenzen:

41, 42, 38, 41, 44, 38, 40,
44, 39, 39, 34, 44, 44, 19,
61, 33, 43, 36, 42, 38, 40,
45, 30, 41, 42, 37, 43, 34,
43, 40, 36, 38, 37, 41, 37,
40, 31, 49, 23, 47, 34.

Bildet man daraus, wie angedeutet, 6 Gruppen und für jede derselben ihren Mittelwert, so ergibt die erste das Mittel 41, die zweite 40, die dritte 39, dann 39, 38, 37. Also nicht konstante, sondern abnehmende 2. Differenzen sind das wesentliche Merkmal der Linienserie bei den N-Banden, die 1. Differenzen konvergieren somit zu einem Maximum, so daß eine Forderung erfüllt ist, durch welche die Thielesche Formel gekennzeichnet wird. Berücksichtigt man anderseits dabei, daß die Abnahme der 2. Differenzen nur eine allmähliche zu sein braucht, um abschnittweise konstant zu sein, so wird es verständlich, warum das Deslandressche Gesetz, auch ohne die zutreffende Strukturformel zu sein, für eine begrenzte Anzahl von Gliedern vorzügliche Gültigkeit hat und bei einzelnen Banden für eine um so größere Anzahl von Gliedern haben wird, je allmählicher und langsamer die Abnahme in den 2. Differenzen vor sich geht und je langsamer die 1. Differenzen einem Maximum zustreben.

Für die praktische Anwendung ist es daher statthaft, unter Beschränkung auf kurze Serienstücke oder solche Bandenserien, deren 1. Differenzen nur langsam einem Höchstwert zustreben, sich des 1. Deslandresschen Gesetzes zu bedienen, zumal dessen leichte Anwendbarkeit ein Vorzug ist, verglichen mit der schwierigen und umständlichen Berechnung nach der Thieleschen Formel.[1])

§ 8. Die charakteristische Bande zwischen λ 3460 und λ 3371. Während die normalen Tripletfolgen der Stickstoffbanden mit ihren drei Linien immer enger zusammenrücken, je weiter die Tripletfolge nach Violett verläuft, unter gleichzeitigem Abrücken der einzelnen Triplets voneinander, zeigt der in Rede stehende Bandenverlauf, schon mit der Lupe sichtbar, den entgegengesetzten Verlauf. Die Triplets, die nahe der Kante λ 3371 liegen, sind gut

[1]) Durch die Arbeit von Uhler (15) ist neuerdings eine Vereinfachung der Berechnung gezeigt worden.

aufgelöst und verengen sich, je weiter sie nach Rot fallen, bis sie sich schließlich zu einer einzigen Linie vereinigen, deren Folge auf den Films noch bis λ 3460 wahrzunehmen ist. Entsprechend ist auch der Intensitätsverlauf innerhalb dieser Tripletfolgen, ein dem normalen entgegengesetzter: Der Intensitätsabfall verläuft nach Rot, wenn auch gleichmäßiger und langsamer als bei den umgekehrten Beispielen. Es drängte sich nun die Vermutung auf, daß hier ein besonderer Fall vorliege, der für die Bandenstruktur im Sinne der Thieleschen Formel spreche, daß also etwa die drei einzelnen Linienserien ihre Linienabstände bei ihrem Verlauf nach Violett verkleinern, im Gegensatz zu dem sonst bei Stickstoff gewohnten Aufbau, und so vielleicht das „Schwanzstück" im Thieleschen Sinne bilden. Die Messungen lieferten jedoch nicht ganz das erwartete Ergebnis: Zwei der Linienserien (mit b und c bezeichnet) vergrößern die Abstände ihrer einzelnen Linien voneinander in normaler Weise, nach Violett verlaufend. Bei der dritten (Serie a) liegt allerdings ein anormales Verhalten vor. Im Verlauf von Violett nach Rot wächst zunächst der Abstand der Linien bis zu einer bestimmten Stelle und nimmt dann ab. Wir haben hier also eine Serie, die, dem Thieleschen Gesetz entsprechend ein Maximum aufweist, wie es bereits für die 3. Cyanbandengruppe beobachtet wurde.

Es bleibt noch die Frage, ob wir es bei der vorliegenden Bande mit einer von Verunreinigungen stammenden oder mit einer echten Stickstoffbande zu tun haben. Ich sehe keinen Grund ein, letztere Frage zu verneinen. Bei vermuteter Verunreinigung könnte man das sogenannte Ammoniakspektrum in Betracht ziehen, von dem Eder (16) sagt, daß dessen Hauptbande sich zwischen λ 3295 und λ 3432 erstrecke. Kayser bemerkt hierzu „ob dieses Band in der Tat zu unserer dritten (= N) Gruppe gehört, ist unbekannt" (siehe H. d. Sp. V, S. 833).

Zum Schlusse folge eine nach Serien geordnete Zusammenstellung dieser Bande (siehe Tabelle nächste Seite).

Wie man sieht, nehmen die Abstände bei der Serie a vom Maximum an nach der Richtung Violett viel schneller ab, wie in entgegengesetzter Richtung. Analog fanden Kayser und Runge bei der Cyanbande λ 3883, daß „die Differenz rascher abnehme, als sie zugenommen hat". H. d. Sp. II, S. 486.

§ 9. Die Bande λ 3371. Messungen sind in dieser Bande nur 1903 von Hermesdorf (12) veröffentlicht, der 83 Linien, als letzte λ 3340,384 feststellte; auf meinen Platten konnte ich bis



Serie a		Serie b		Serie c	
λ	1. Differenz	λ	1. Differenz	λ	1. Differenz
	rot		rot		rot
3443,668	3,290	3443,668	3,300	3443,658	3,323
40,378	3,300	40,368	3,314	40,335	3,342
37,078	3,302	37,054	3,328	36,993	3,347
33,776	3,310	33,726	3,331	33,646	3,354
30,466	3,326	30,395	3,346	30,292	3,376
27,140	3,337	27,049	3,380	26,916	3,399
23,803	3,367	23,669	3,387	23,517	3,421
20,436	3,378	20,282	3,418	20,096	3,451
17,058	3,397	16,864	3,451	16,645	3,480
13,661	3,434	13,413	3,474	13,160	3,500
10,227	3,448	09,939	3,504	09,660	3,545
06,779	3,480	06,435	3,535	06,115	3,578
03,299	3,497	02,900	3,563	02,537	3,612
3399,802	3,512	3399,337	3,593	3398,925	3,655
96,290	3,521	96,744	3,628	95,270	3,683
92,769	3,531	92,116	3,648	91,587	3,731
89,238	3,526	88,468	3,686	87,856	3,784
85,713	3,511	84,782	3,732	84,072	3,850
82,202	3,473	81,050	3,776	80,222	3,923
78,729	3,394	77,274	violett	76,299	violett
75,335	violett				

λ 3310,059 gegen 320 Linien messen. Damit ist aber keineswegs diese Bande erschöpft, vielmehr läuft sie, wenigstens ihre Haupttripletserien, bis über die weiteren Banden dieser Gruppe hinweg. Von der Kante λ 3309 ab beeinträchtigen jedoch die Linien dieser und der folgenden Banden die Schärfe sowie das Herausfinden der zu λ 3371 gehörenden Linien so sehr, daß ein Versuch, weiter zu messen, zwecklos ist. — In der in der Fußnote 2 zu Seite 9 erwähnten Arbeit teilt Lewis mit, daß eine zweite Einwirkung der Selbstinduktion sich namentlich bei dieser Bande gezeigt habe, und zwar „relative enhancement of the more refrangible lines belonging to the principal head . . . almost complete suppression of the subheads of the group and the lines belonging to them". Lewis gibt sodann seine Messung an und zwar hat er auf demselben Bereich von λ 3371 bis λ 3310 nur 35 Linien (gegen 325 bei mir). Seine Zahlen vergleicht er mit denen Hermesdorfs und scheint

sich zu wundern, daß letzterer at least twice as many more lines gefunden habe. Nach den S. 10 im § 3 berichteten Erfahrungen ist aber im Falle einer Einwirkung, die ein gleichmäßiges Abklingen im Intensitätsverlauf hervorruft, zu erwarten, daß einzelne Linienserien unterdrückt sind. So ist denn auch die Vermutung von Lewis richtig, that it seemes probable, that there are several series in this band, all but the principal one beeing suppressed by self-induction. Denn ein Vergleich mit meinen Messungen zeigt, daß bei Lewis alle Linienserien der Bande λ 3371 unterdrückt sind und nur die meiner Serie b bestehen bleiben und seinen Bandenverlauf bei Selbstinduktion darstellen.

Wie ich schon durch die den Wellenlängenangaben beigefügten Buchstaben andeutete, konnte ich insgesamt wenigstens acht Linienserien in dieser Bande feststellen, die auch ohne Messung schon mit dem Mikroskop als solche auf den Platten erkennbar sind. Alle diese Serien zeigen den bisher bei Stickstoff bekannten Verlauf wachsender Abstände nach Violett. Wie üblich, beherrscht eine in ihrer Intensität sehr starke Tripletserie das Bandenaussehen, deren dritte Linie sich als eine Doppellinie (Bezeichnung c′ und c″) erweist, an der noch die Merkwürdigkeit erwähnenswert ist, daß abwechselnd die erste, dann die zweite der dieses Dublet bildenden Linien von starker oder schwacher Intensität ist.[1]) Neben dieser „starken“ Tripletserie findet man bei Aufnahmen mit großer Dispersion noch „schwache“ Serien, die den Linien der starken Serien zumeist sehr nahe liegen und daher stellenweise schlecht meßbar sind.[2]) Insbesondere die von mir mit α und β bezeichneten schwachen Serien folgen dicht, manchmal kaum wahrnehmbar den Linien starker Intensität. Abgesehen von jenen schwachen Linien, die sich in Serien ordnen lassen, treten noch solche vereinzelt in der ganzen Bande zerstreut auf, ohne daß eine Serienzugehörigkeit erkennbar wird. Auch gibt es anormale Verdopplungen. So zeigt λ 3345,671 neben sich eine Linie λ 3345,629 als Begleiter, die nach

[1]) Auch in den Banden λ 4141, λ 4059, λ 3998, λ 3805, λ 3755, λ 3577, λ 3536 und λ 3159 ist auf meinen Platten die dritte Tripletserie gespalten und zeigt die gleiche Intensitätsperiode. Dasselbe fand Deslandres schon früher für die Bande λ 3577.

[2]) Fortrat sagt (3) von den Triplets faibles . . . leur mesure n'est possible que dans un petit nombre de cas. En effet presque toujours deux triplets faibles et forts s'enchevêtrent et la composante du triplet faible située à l'intérieur du triplet fort n'est pas mésurable à cause de la proximité d'une raie beaucoup plus intense.



der ganzen Struktur hier überzählig ist. Sodann scheint mir noch, als ob die Linien der Serie a überall von einer schwachen Linie begleitet seien.

Als Anfang der starken Tripletserien galten bisher die bereits erwähnten drei starken Linien, die sich schon bei mittlerer Dispersion aus dem Liniengewirr der Kanten hervorheben. So unterschiedlich das Aussehen der einzelnen Stickstoffbanden auch gegeneinander sein möge: Das Auftreten dieser drei starken Linien in ihren Kanten ist allen so gemeinsam, daß es als Charakteristikum für die Stickstoffbanden gelten könnte.[1] Das Hervortreten dieser Linien, die schon mit bloßem Auge erkennbar sind, wird dadurch begünstigt, daß vor ihnen ein schmaler, linienfreier Raum liegt. Wende ich letzteres als Kriterium auf den weiteren Verlauf der Bandenkante an, so ergibt sich, daß außerdem vielleicht noch drei weitere Stellen vorhanden sind, die entsprechend aus der Linienanhäufung hervortreten. Daher ist mir die Auffassung, daß die einzelnen Serien an verschiedenen Stellen ihren Anfang nehmen, selbstverständlich. Diese Annahme ist auch unbedingt notwendig im Hinblick auf die zahlreichen Linienserien, aus denen sich die Bande aufbaut, da man weder wie früher die Kante selbst als gemeinsamen Kopf sämtlicher zugehörigen Linienserien ansehen kann, noch auch vermuten darf, daß einzelne Serien an genau derselben Stelle ihren Ursprung nehmen. Es lag daher nahe, daß man mit dem Auffinden der genannten drei starken Linien zugleich die Anfänge der drei starken Tripletserien gefunden zu haben glaubte. In diesem Sinne schreibt Hermesdorf: „Man kann also sagen, daß jede Bande mindestens drei Linienserien enthält, die in jenen drei starken Linien der Kante beginnen und weiterhin die Triplets bilden. In dem Zwischenstück aber kann man sie nicht verfolgen." Dennoch aber ist diese Zuordnung der drei starken Linien als Anfänge der drei starken Tripletserien unrichtig. Die Abstände der ersteren voneinander stehen nämlich in einem Mißverhältnis zu den Abständen, welche die einzelnen Tripletlinien voneinander haben. Nach dem Seite 6 beschriebenen Tripletbau rücken die einzelnen Tripletlinien enger zusammen, je weiter die Triplets nach Violett gehen, so daß umgekehrt in der Nähe der Kante die drei ein Triplet bildenden Linien den größeren Abstand voneinander haben,

[1]) Es ist bemerkenswert, daß bei den sogenannten Cyanbanden diese typischen drei Linien fehlen.

der in den drei Anfangslinien sein Maximum erreichen müßte. Damit vergleiche man nun aber die Zahlen:

m	1. Kantenlinie	Abstände 1—2	2. Kantenlinie	Abstände 2—3	3. Kantenlinie
	3371,438 Serie a	0,257	3371,181 Serie b	0,335	3370,846 Serie c′
12	3368,755	0,745	3368,010	0,794	3367,216
17	65,473	0,541	64,932	0,672	64,260
23	60,188	0,413	59,775	0,468	59,307
31	50,936	0,310	50,626	0,298	50,328
38	40,755	0,253	40,502	0,211	40,291
44	30,499	0,226	30,273	0,157	30,116
49	20,894	0,207	20,687	0,136	20,551
54	10,351	0,180	10,171	0,112	10,059

Statt größer als die Abstände des nächstfolgenden Triplets zu sein, sind sie bei den drei starken Kantenlinien viel kleiner. Es folgt daraus, daß letztere nicht als Anfänge der drei starken Tripletserien betrachtet werden können. Ich sehe in den typischen drei Kantenlinien vielmehr die Anfänge von drei schwachen Linienserien, deren 1. und 2. mit den gemessenen α- und β-Serien identisch sind. Dieser Zuordnung werden auch die Zahlen gerecht, wenn man, nach Art der obigen Tabelle aus den Abständen zwischen den zusammengehörigen Linien der α- und β-Serien eine Zahlenfolge bildet; zu dieser paßt dann der Abstand zwischen der 1. und 2. Kantenlinie. Auch die Berechnung der theoretischen Anfangslinien der α- und β-Serien mittels der Deslandresschen Gleichung führt zu den starken Kantenlinien.

Beispiel für Serie α: $n = 2988,937$ ($\lambda = 3345,671$)

$$2A = 0,0373 \qquad m = 35 \qquad m^2 = 1225$$

$$a = n - A \cdot m^2 = 2988,937 - 22,846 = 2966,091.$$

Die Schwingungszahl der 1. Kantenlinie ist 2966,093.

Beispiel der Serie β: $n = 2994,633$ ($\lambda = 3339,307$),

$$2A = 0,0373 \qquad m = 39 \qquad m^2 = 1521,$$

$$a = n - A \cdot m^2 = 2994,633 - 28,366 = 2966,267.$$

Die Schwingungszahl der 2. Kantenlinie ist 2966,319.

Die in der Nähe der Kanten intensivsten Linien gehören Serien an, die rasch abklingen; umgekehrt werden die später am meisten hervortretenden Linien durch Serien gebildet, deren erste Glieder schwach sind oder fehlen. Es ist nunmehr auch erklärlich, warum es Hermesdorf nicht gelang, die starken Tripletserien bis zu den

drei starken Kantenlinien zu verfolgen, da jene im Anfangsteil der Bande entweder fehlen[1]), oder in den zahlreichen schwachen und unscharfen Streifen enthalten sind, die in dem linienreichen Teile des Bandenkopfes zwischen den gemessenen Linien verlaufen und für eine genaue Messung ungeeignet sind.[2])

§ 10. Die Bande 3500. Intensitätsminima—Störungen (18). Im § 3 f., S. 10 teilte ich mit, daß meine sämtlichen Stickstoffaufnahmen, ausgenommen jene, die bei Atmosphärendruck gemacht waren, gewisse „Löcher" in ihrem Verlauf zeigen, die jenem „Loch" in der Cyanbande λ 3883 ähnlich sind, das als Intensitätsminimum von Haferkamp (10) näher untersucht worden ist.

Mit der Lupe oder dem Mikroskop betrachtet, bietet die Bande λ 3500 ein Bild gänzlich regelloser Linienanhäufung mit langsam, nach Violett gerichtetem Intensitätsabfall, der an drei Stellen, einer größeren und zwei kleineren, dadurch unterbrochen ist, daß augenscheinlich Linien fehlen und benachbarte in ihrer Intensität geschwächt sind. Bei dem Aufsuchen von Serien unter den gemessenen Linien ließ ich mich mit Erfolg von jenen Linien leiten, die in dem auf das größere Intensitätsminimum folgenden Bereich zu wenigen äußerlich erkennbaren Triplets zusammentreten. Sowohl die jedesmal ersten Linien dieser Triplets (Bezeichnung a), wie auch die zweiten (Bezeichnung b) lassen sich zu Serien zusammenfassen, die auch weiterhin über einen Bereich von 30 A.-E. zu verfolgen sind. Die dritten Linien (Bezeichnung c?) sind nicht zu einer regelmäßigen Serie einzuordnen, vielmehr liegen ihre Linien öfter

[1]) Für die N-Bande λ 3577 hat Deslandres die gleichen Verhältnisse gefunden (17), p. 320: „les triplets de la queue et le triplet de la tête appartiennent en réalité à des séries differentes et les séries de la queue se distinguent des autres par l'absence des raies qui correspondent aux petites valeurs du nombre entier *m*".

[2]) Das durch große Zahl und dichte Lagerung der Linien ohnehin schwierige Bild des Kantenteils der Bande wird noch komplizierter dadurch, daß sich eine Reihe von Geistern darunter mischt. Bekanntlich sind die Geister fehlerhafte Linien, entstanden durch einen periodisch auftretenden Gitterfehler, die in II. Ordnung im Abstande von $\pm \frac{1}{2000} \lambda$, also symmetrisch zu beiden Seiten einer Linie starker Intensität liegen. Der Anfangsteil der Bande hat nun diese erforderliche Intensität. So sind denn auch auf meinen Platten in dem linienfreien Teil vor der Kante eine Reihe von Linien zu beobachten und zu messen, die eine genaue Kopie des Bandenkopfes darstellen. Analog muß deren symmetrische Komponente unter den linienreichen Teil der Kante gemischt sein. Eine völlige Säuberung dieses Teiles der Tabellen von etwa mitgemessenen Geistern ist jedoch nicht angängig, da dort Geister und wirkliche Linien oft unkontrollierbar zusammenliegen werden.

neben den erwarteten Stellen. Eine Linie der Serie a, die in das eine Intensitätsminimum fallen müßte, etwa bei λ 3382,444, fehlt vollständig, die nächstgelegene λ 3383,741 ist nur von schwacher Intensität. Die Linien der Serie b sind zwar über das Intensitätsminimum hinweg vollzählig vorhanden, aber die beiden Linien λ 3383,268 und λ 3382,001, die das eigentliche linienlose Loch einschließen, sind von schwächerer Intensität wie die beiderseits benachbarten. In der unregelmäßigen Serie c? fehlt in dem anderen Loch eine Linie, die etwa bei λ 3377,450 liegen müßte, während deren übrige Linien, wie schon gesagt, regelwidrig verschoben sind. Die sonstigen gemessenen Linien konnte ich überhaupt nicht in Serien einordnen und ihren etwaigen Anteil am Intensitätsminimum nur insofern kontrollieren, als eine auffällige Intensitätsschwächung bemerkbar war, deren Bereich in der Zahlentabelle gekennzeichnet ist. Im Hinblick auf die Fortratschen Untersuchungen wäre es von großem Interesse, den Einfluß eines kräftigen Magnetfeldes auf diese Bande zu studieren. Im folgenden sei eine Zusammenstellung der beiden Serien a und b für den Bereich gegeben, der das größere Intensitätsminimum enthält:

Serie a			Serie b		
λ	1. Differenz	Bem.	λ	1. Differenz	Bem.
3487,373			3486,864		
	1,162			1,161	
86,211			85,703		
	1,214			1,184	
84,997			84,519		
	1,256			1,251	
83,741			83,268		von geschwächter Intensität
	1,299			1,267	
82,444		fehlt!	82,001		
	1,345			1,332	
81,099			80,669		
	1,388			1,375	
79,711			79,295		
	1,431			1,427	
78,280			77,868		
	1,478			1,456	
76,801			76,412		

Wie bereits mitgeteilt wurde, gehört die Mehrzahl der Stickstoffbanden zu den scheinbar regellos gebauten, wie die vorliegende. In einer Reihe von ihnen konnte ich ebensolche Löcher oder Intensitätsminima wie die vorstehend beschriebenen feststellen. Ich fand solche

in der Bande λ 2976 bei λ 2973 und λ 2965,
„ „ „ λ 3135 „ λ 3132 „ λ 3122 u. λ 3119,
„ „ „ λ 3672 „ λ 3669 „ λ 3854,

in der Bande λ 3710 bei λ 3707 und λ 3690,
„ „ „ λ 3942 „ λ 3938 „ λ 3919,
„ „ „ λ 4141 „ λ 4136 „ λ 4118,
„ „ „ λ 4200 „ λ 4194 „ λ 4173.

§ 11. Eine Tripletfolge, deren Linienabstände nach Violett abnehmen.

Zum Schlusse dieser Arbeit seien noch die Zahlen einer Tripletfolge mitgeteilt, die sich zwischen λ 3338 und λ 3284 hinzieht und einen von der Regel abweichenden Verlauf hat:

λ	Abstand	λ	Abstand	λ	Abstand
	rot ↑		rot ↑		
3323,600	3,281	3323,190	3,225		rot ↑
20,319	3,201	19,965	3,178	3320,715	3,286
17,118	3,157	16,787	3,093	17,429	3,188
13,961	3,055	13,694	3,016	14,241	3,090
10,906	2,942	10,678	2,936	11,151	2,981
07,964	2,881	07,742	2,809	08,170	2,937
05,083	2,769	04,933	2,760	05,233	2,764
02,314	2,596	02,173	2,585	02,469	2,633
3299,718	2,518	3299,588	2,491	3299,836	2,547
97,200	2,425	97,097	2,322	97,289	2,425
94,775	2,164	94,775	2,164	94,864	2,253
92,611	2,113	92,611	2,113	92,611	2,113
90,498	1,909	90,498	1,909	90,498	1,909
88,589	1,752	88,589	1,752	88,589	1,752
86,837	↓ violett	86,837	↓ violett	86,837	↓ violett

Wie ohne Lupe erkennbar ist und durch die Messung bestätigt wird, sind die Triplets von Linienserien gebildet, in denen die Linienabstände im Gegensatz zu dem sonst bei den Stickstoffserien vorliegenden Verhalten nach Violett abnehmen. Ich erhielt diese Bande nur auf einer einzigen, stark überbelichteten Platte.

Wenn ich diese Wellenlängenangaben nicht mit den übrigen in den Tabellen des § 5 veröffentlichte, so geschieht das, weil die Genauigkeit der vorliegenden Zahlen nicht an jene heranreichen kann, infolge der Unschärfe der Linien auf der überbelichteten Platte.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Versuche und Aufnahmen sind September 1913 bis August 1914 im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Die Messungen ebenda nach meiner Rückkehr aus dem Kriege Winter 1918 und Frühjahr 1919. Es sei mir gestattet, dem Direktor des Instituts, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Kayser

meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für Anregung und Förderung bei dieser Arbeit.

Literatur.

Von der bis zum Jahre 1913 erschienenen Literatur erwähne ich nur jene, die ich unmittelbar bei meiner Arbeit herangezogen habe. Im übrigen verweise ich auf:

1. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Band I, II und V.
2. H. Konen, Das Leuchten der Gase 1913.
3. R. Fortrat, Thèses. Paris 1914.
4. A. Fowler u. R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **85.** 377—388. 1911.
5. B. Grotian u. C. Runge, Phys. Zeitschr. **15.** 545—548. 1914.
6. A. Hagenbach und H. Konen, Phys. Zeitschr. **4.** 227—229. 1903.
7. H. Deslandres, C. R. **139.** 1174—1180. 1904; **140.** 917—920. 1905.
8. A. Hagenbach, Phys. Zeitschr. **10.** 649—657. 1909.
9. Ch. Fabry u. H. Buisson, Journal de phys. (4) **9.** 929—964. 1910.
10. J. W. Haferkamp, Diss. Bonn 1909.
11. E. Lewis, Astrophys. Journ. **40.** 148—153. 1914.
12. P. Hermesdorf, Diss. Bonn 1902.
13. R. Komp, Diss. Bonn 1911.
14. P. Wolter, Diss. Bonn 1911.
15. H. S. Uhler, Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 253—270. 1915.
16. J. M. Eder, Denkschr. Wiener Akad. **60.** 1—24. 1893; Beitr. zu Photochemie, S. 32—44.
17. H. Deslandres, C. R. **138.** 317—324. 1904.
18. T. Heurlinger, Phys. Zeitschr. **19.** 316—318. 1918; Struktur der Bandenspektra. Lund 1918.

Untersuchungen über Schwärzungskurven.

Von

Hans Arens

Mit 4 Figuren im Text.

Zur Aufstellung von Schwärzungskurven bedient man sich meist folgender Apparatur und folgenden Arbeitsganges: Mit Hilfe eines der bekannten Skalen- oder Röhrenphotometer stellt man sich auf einer Platte kleine Felder photographischer Niederschläge her, die durch nach bestimmten Gesetzen der Reihe nach wachsende Lichtmengen erzeugt sind. Die Opazitäten, d. h. die Quotienten von auffallendem und durchgelassenem Lichte mißt man z. B. mit dem Polarisationsphotometer nach Martens aus: Bei diesem erscheinen für die Beobachtung das unveränderte und das durch die photographische Schicht geschwächte Licht als die beiden Hälften eines Kreises. Als Maß für die Verdunkelung durch die Schicht dient der Winkel, um den man ein eingeschaltetes Nicolsches Prisma drehen muß, damit die von dem unverändertem Licht erhellte Kreishälfte auf die Dunkelheit des anderen gebracht wird. Das Ergebnis macht man durch eine Kurve anschaulich, indem man als Abszisse die Logarithmen der wirksam gewesenen Lichtmengen abträgt, als Ordinate die Schwärzung.

Nun müssen wir aber zwischen der photographischen und optischen Opazität resp. Schwärzung unterscheiden. Auf das Auge wirkt das langwellige, also das rote, gelbe und grüne Licht stark, während photographisch aktiv die kurzwelligen, d. h. blauen, violetten und ultravioletten Strahlen sind. Da die photographischen Niederschläge diese beiden Strahlengattungen nicht immer in gleicher Menge durchlassen, so müssen die Werte der photographischen und optischen Schwärzungen und daher auch ihre Kurven verschieden sein. Bei der Untersuchung von Negativplatten interessiert uns nun mehr die photographische Schwärzungskurve, denn mit Hilfe der Negativplatten stellen wir Abzüge auf photographischen Schichten, durch photographisch wirksames Licht her. Anders ist es bei der Untersuchung von Diapositivplatten, da uns hier die Schwärzungen interessieren, wie sie auf das menschliche Auge

wirken. Das Polarisationsphotometer mißt, da wir mit dem Auge beobachten die optischen Opazitäten, resp. Schwärzungen also gerade das, was wir für den für gewöhnlich beabsichtigten Zweck nicht zu erfahren wünschen.

Nun ist dieser Mangel des Polarisationsphotometers nicht weiter von Belang, so lange wir es mit einer photographischen Schicht zu tun haben, die in ihrer ganzen Skala überall Licht von gleichen Wellenlängen durchläßt.

Gelänge es durch ein bestimmtes Verfahren neben der Augenschwärzungskurve auch die photographische Kurve aufzustellen, so würden sich die beiden Kurven nur durch eine konstante Differenz unterscheiden, d. h. die Steigungen und Krümmungen sind für beide Kurven an ein und derselben Abszisse identisch. Handelt es sich also nur darum, diese Eigenschaften kennen zu lernen, so genügt es, die Augenkurve zu konstruieren. Man kann aber die wirklichen photographischen Schwärzungen an dieser optischen Schwärzungskurve nicht ablesen.

Die mathematische Ableitung obigen Resultates ist folgende: Es sei an irgendeinem Felde die Intensität des durchgegangenen auf das Auge wirkenden Lichtes J_a; J_p die des entsprechenden photographischen Lichtes (wobei beide Lichtintensitäten sich natürlich überdecken können, denn blaues Licht z. B. wirkt sowohl auf das Auge wie photographisch). Für ein anderes Feld seien die entsprechenden Intensitäten J_a' und J_p', dann soll

$$\frac{J_p}{J_a} = \frac{J_p'}{J_a'}$$

sein nach der ausgesprochenen Forderung, daß die Felder alle dieselben Wellenlängen passieren lassen. Die Schwärzungen der beiden Felder sind S_a u. S_p; S_a' u. S_p', wo S_a die Schwärzung für das Auge und S_p die photographische Schwärzung bedeuten. Dann ist:

$$S_a = \log \frac{J_0}{J_a},$$

wobei J_0 die Intensität des auffallenden Lichtes darstellt. Ebenso ist:

$$S_p = \log \frac{J_0}{J_p},$$

so daß

$$S_a - S_p = \log J_0 - \log J_a - \log J_0 + \log J_p = \log \frac{J_p}{J_a},$$

ebenso auch für das zweite Feld

$$S_a' - S_p' = \log \frac{J_p'}{J_a'},$$

da aber

$$\frac{J_p}{J_a} = \frac{J_p'}{J_a'} = \text{usw.},$$

so folgt allgemein:

$$S_a - S_p = S_a' - S_p' = S_a'' - S_p'' = \ldots$$

Das bedeutet aber, daß die Augen- und photographischen Kurven sich nur durch eine Verschiebung der Abszissenachse unterscheiden, weil ja S_a und S_p usw. die Abszissen sind.

Beide Kurven stimmen sogar überein, wenn $J_a = J_p$.

A priori wäre folgender extremer Fall möglich

$$J_p = 0$$
$$J_a \neq 0,$$

d. h. die photographische Schicht läßt überhaupt kein photographisch wirksames Licht durch, während das Licht auf das Auge noch sehr gut einwirkt. Die Schwärzungskurve für das Auge, d. h. die Kurve, die man im Polarisationsphotometer erhält, würde dann normal verlaufen, während die photographische Kurve im Unendlichen liegen würde. Die photographischen Ordinaten wären dann unendlich groß. Von den wirklichen Werten der photographischen Schwärzung bekommen wir hier durch die Augenkurven eine sehr ungenügende Anschauung. Der Fall könnte d a n n eintreten, wenn die Felder rot wären. Derartige Fälle kommen praktisch in völliger Reinheit nicht vor, wohl aber sind Grenzfälle möglich; z. B. bei der Uranverstärkung. Der umgekehrte Fall würde eintreten, wenn die Gradation einer blauen Pinatypie untersucht wird. Man würde in diesem Falle zu sehr hochgelegenen Augenkurven kommen, während die photographische Kurve bedeutend kleinere Werte hat. Es ist ja J_a klein und J_p groß, weil blaues Licht viel stärker photographisch als optisch wirkt.

Um nun dem photographischen Sachverhalt mehr entsprechende Kurven zu bekommen, kann man am besten so verfahren, daß man die Messungen im Polarisationsphotometer mit blauem Lichte macht. Man schaltet zwischen Lichtquelle und Polarisationsphotometer eine blaue Glasscheibe ein. Leicht kann man sich davon überzeugen, daß im blauen Lichte ganz andere Werte für die Schwärzungen erhalten werden als im weißen, wenn man eine mit Uran verstärkte Silberschicht einmal weiß, das andere Mal blau photometriert. Im letzten Falle erhält man weit größere Werte. Ein Blaudiapositiv ergibt das umgekehrte Resultat. Beides ist in Fig. 1 u. 2 veranschaulicht.

Der Grund für diese Erscheinungen ist sehr einfach folgender: Der Sektor, der direktes Licht von der Lichtquelle erhält, wird normal blau beleuchtet. Dagegen muß für den anderen Sektor das blaue Licht noch die blau stark absorbierende Uranschicht passieren, so daß er unverhältnismäßig dunkel erscheint. Anders bei weißer Beleuchtung: Hier wird von der Uranschicht zwar auch das Blau absorbiert, das aber nur einen kleinen Teil des weißen Lichtes ausmacht. Wenn hier nur ein Teil des Lichtes von der Uranschicht zurückgehalten wird, so wird bei Blaubeleuchtung theoretisch alles Licht in der Uranschicht zurückbleiben, d. h. wir bekommen im

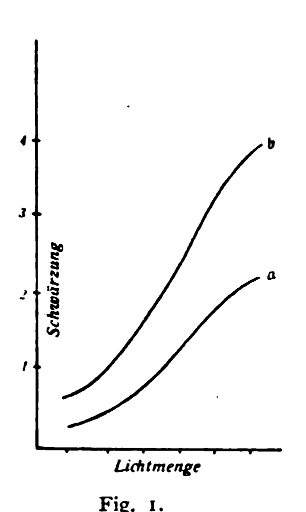


Fig. 1.

Eine Uranskala *a* **mit weißem Licht,** *b* **mit blauem Licht ausphotometriert.**

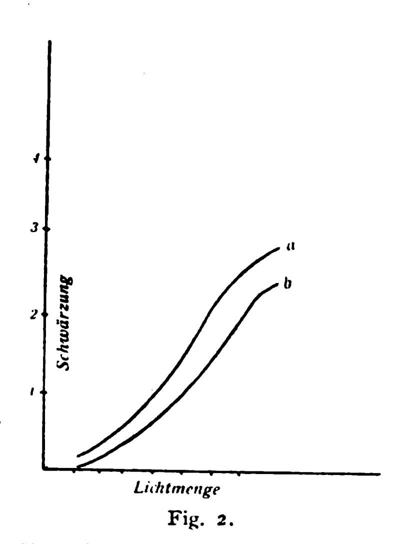


Fig. 2.

Eine Blaupinatypieskala *a* **im weißen,** *b* **im blauen Lichte ausphotometriert.**

blauen Lichte eine stärkere Schwärzung für das Uranfeld als im weißen. Übrigens entsprechen die Werte, die man im blauen Lichte erhält, natürlich den Schwärzungen, die man bei einer direkten Betrachtung der zu untersuchenden Platte durch eine blaue Scheibe erhält und in der Tat erscheint ein uranverstärktes Negativ im blauen Lichte sehr dicht. Man tut daher beim Verstärken mit Uran gut, die Platte bei blauem Lichte auf den Grad der Verstärkung zu kontrollieren.

Umgekehrte Resultate wie die eben mit Uran, erhält man bei blaugefärbten Schichten, z. B. bei blauen Pinatypien. Eine solche im blauen Lichte betrachtet, gewinnt an Weichheit, so daß man

eine entsprechend tief liegende Kurve erhält, wenn man im blauen Licht photometriert.

Das blaue Licht hat noch andere Vorteile vor dem weißen. Die beiden Sektoren des Polarisationsphotometers haben im weißen Lichte nicht ganz gleiche Erscheinungsweisen in den Farben: Der eine Sektor und zwar der, der direktes Licht von der Lichtquelle erhält, hat mehr die Erscheinung einer Raum-, der andere mehr die einer Flächenfarbe.[1]) Und in der Psychologie der Farbenempfindungen ist es bekannt, welche große Schwierigkeiten es macht, die Farben verschiedener Erscheinungsweisen auf gleiche Helligkeit zu bringen. Beobachtet man aber die Sektoren im blauen Lichte, so nähert sich die Raumfarbe des einen Sektors mehr der Erscheinung einer Flächenfarbe, weil man in eine dunkelblaue Raumfarbe nicht so tief mit dem Blicke einzudringen vermag, als in eine helle und daher die Raumfarbe an Raumhaftigkeit verliert. Außerdem wird der Unterschied der tonhaften, z. B. der Uranfarbe des einen Sektors mit der weißen des anderen mehr ausgeglichen durch Hinzutritt des blauen Lichtes, so daß auch die Schwierigkeit verringert wird, die man hat, zwei verschiedenfarbige Lichter auf gleiche Helligkeit zu bringen.

Wenn nun alle die oben beschriebenen Mängel des Polarisationsphotometers die praktische Verwertbarkeit der Kurven nicht wesentlich beeinträchtigen, so ergibt sich aus den folgenden Überlegungen und Versuchen eine Fehlerquelle.

Angenommen das zu untersuchende Negativ ließe in seinen helleren Stellen Licht von anderen Wellenlängen hindurch als in seinen dunkleren, so kann man hier nicht mehr die Folgerung ziehen, daß die Augenkurven sich von der photographischen nur durch die konstante Differenz unterscheidet. Denn jetzt ist nicht mehr $J_a : J_p = J_a' : J_p'$.

Daß nun solche Fälle in der photographischen Praxis vorkommen, ist durchaus möglich bei den verschiedenen Verstärkungs-, Abschwächungs- und Tonungsverfahren. Ich erinnere an die Erscheinung, daß ein schlecht goldgetontes Chlorsilberdiapositiv oft verschiedene Töne an den verschiedenen Stufen annimmt. Ferner: Eine mit Uran nur oberflächlich verstärkte Platte wird in den Schatten dadurch verstärkt sein, während die Lichter noch unverändertes

[1]) Vgl. D. Katz, Die Erscheinungsweisen der Farben und ihre Beeinflussung durch die individuelle Erfahrung. Ergänzungsband 7 der Zeitschr. f. Psychologie. Leipzig 1911, S. 17.

Silber enthalten, so daß die Schicht der Lichter anders zusammengesetzt ist als die der Schatten. Die Folge ist, daß an beiden Stellen verschieden farbiges Licht durchgelassen wird. Ebenso ist es bei mit Eisenlösung blaugetonten Silberdiapositiven. Auch mit Persulfat abgeschwächte Schichten zeigen Braunfärbung, die häufig an den verschiedenen Skalenteilen verschieden ausfallt. Um nun auch bei gewöhnlichen scheinbar gleichfarbigen photographischen Schichten einwandfreie Kurven zu erhalten, müßte man vorher spektroskopische Untersuchungen mit der Schicht anstellen, um die Wellenlängen und ihre relativen Intensitäten kennen zu lernen, die das durchgelassene Licht enthält und danach das Resultat korrigieren.

Ganz besonders nun wäre diese Untersuchung nötig bei dem Vergleich zweier Kurven, die von photographischen Schichten verschiedener spektraler Zusammensetzung aufgestellt werden, z. B. beim Vergleich einer reinen Silberschicht mit ebenderselben, die aber mit Uran verstärkt wurde. Es ist ja nach dem oben Ausgeführten klar, daß die Differenz, um die man die Ordinaten der Silberaugenkurve vergrößern muß, um die photographische Kurve zu bekommen, eine andere ist, als die entsprechende Differenz bei den Urankurven. Denn die Differenzen ergeben sich nach dem oben stehenden Gleichungen als $S_a - S_p$. Haben wir nun ein Feld Silber und ein Feld uranverstärktes Silber mit gleicher optischer Helligkeit, so ist die Gleichheit nicht mehr vorhanden bei Betrachtung im blauen Lichte. Denn Silberschichten ergeben im blauen Lichte photometriert fast dieselben Werte, wie im weißen Lichte, weil sie fast alle Wellenlängen gleichmäßig passieren lassen. Dagegen ergibt die Uranschicht weit größere Werte wie oben ausgefuhrt. Blaues Licht gibt nun annähernd die Werte im Polarisationsphotometer wieder, die der photographischen Aktinität entsprechen, d. h. also die Schwärzungsdifferenzen absolut genommen sind bei Uranschichten größer als bei Silberschichten:

$$\underset{\text{Uran}}{S_p} > \underset{\text{Silber}}{S_p}$$

und daher

$$\underset{\text{Uran}}{|S_a - S_p|} > \underset{\text{Silber.}}{|S_a - S_p|}$$

Die S_a sind ja als gleich vorausgesetzt.

Es kann nun sogar der Fall eintreten, daß zwei verschiedenartige Schichten sich so verschieden verhalten, wie es die Figur 3

angibt, wobei die ausgezogenen Kurven die eine Schicht, die gestrichelte Kurve die andere Schicht darstellt, d. h. die Figur zeigt, daß die ausgezogene photographische Kurve (*p*) über der ausgezogenen Augenkurve (*a*) liegt, während es sich bei den gestrichelten Kurven *a'* und *p'* umgekehrt verhält. Und noch mehr: Die gestrichelten photographischen Werte sind kleiner als die der ausgezogenen photographischen Kurve, während die beiden Augenkurven das umgekehrte Bild geben. In die Praxis übersetzt heißt das: W e n n d i e g e s t r i c h e l t e S c h i c h t a u s d e r a u s g e z o g e n e n d u r c h i r g e n d e i n e p h o t o g r a p h i s c h e A b s c h w ä c h u n g s- o d e r V e r s t ä r k u n g s m e t h o d e h e r v o r g e g a n g e n i s t, g l a u b e n w i r

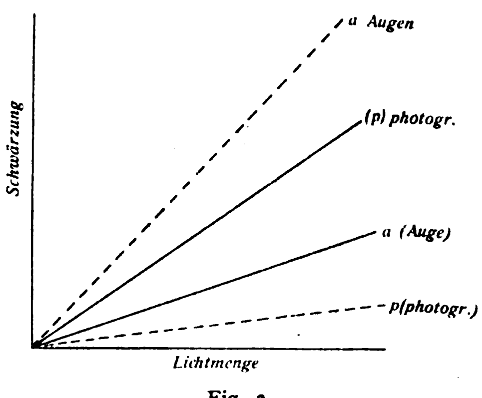


Fig. 3.

m i t d e m A u g e z u e r k e n n e n, e s h a b e e i n e V e r s t ä r k u n g s t a t t g e f u n d e n. I n W i r k l i c h k e i t i s t a b e r p h o t o g r a p h i s c h (d. h., w e n n m a n d i e s e v e r ä n d e r t e S c h i c h t z u m H e r s t e l l e n p h o t o g r a p h i s c h e r A b z ü g e b e n u t z t) e i n e A b s c h w ä c h u n g e i n g e t r e t e n. Die im Polarisationsphotometer erhaltenen Kurven geben eine Verstärkung an. Macht man aber photographische Abzüge, so findet man eine Abschwächung. Wir erhalten also einen ganz anderen Sachverhalt, als den, welchen uns die Augenkurven angeben. Daß in der Praxis tatsächlich derartige Fälle vorkommen, soll durch folgende Versuche gezeigt werden:

Man stellt sich durch Belichten und Entwickeln auf einer Trockenplatte (man wähle möglichst alle Bedingungen normal) ein schwarzes Silberfeld her, das in der Schwärzung ungefähr der der Schatten bei einer normalen Aufnahme entspricht. Dieses Feld

wird zur Hälfte mit dem Ferricyankalium-Bromkaliumbleichbade in Bromsilber ausgebleicht. (Am besten trägt man mit einem Pinsel die Lösung auf die eine Hälfte des Feldes auf.) Nach dem Wässern betrachte man die beiden Hälften im durchfallenden Lichte, so daß dabei möglichst reflektiertes Licht von der betrachteten Seite der Platte her ferngehalten wird. (Man macht das am besten so, daß man aus der Tiefe eines nicht zu hellen Zimmers die Platte durchs Fenster gegen den Himmel betrachtet.) Ohne weiteres erkennt man dann, daß der ausgebleichte Teil des Feldes dunkler ist als

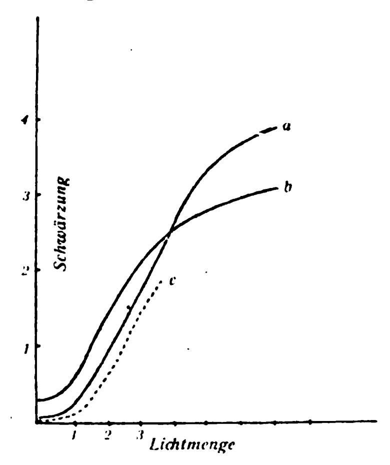


Fig. 4.
Schwärzungskurven *a* einer Silberskala, *b* derselben ausgebleichten Skala, *c* der vermutliche Verlauf der photographischen Schwärzungsskala der ausgebleichten Schicht.

der unausgebleichte, d. h. a b e r, d a ß d u r c h d a s A u s b l e i c h e n f ü r d a s A u g e e i n e V e r s t ä r k u n g e i n g e t r e t e n i s t. Wie vorauszusehen ist, gibt auch das Polarisationsphotometer dasselbe Resultat, wenn man die beiden Hälften photometriert, d. h. eine größere Schwärzung des ausgebleichten Teiles. Würde man also eine Skala schwarzen Silbers ausbleichen, so würde in ihren unteren Teilen die Kurve der ausgebleichten Skala über der Kurve der unausgebleichten verlaufen. (Siehe Fig. 4.) Photographisch ist es aber gerade umgekehrt, wie aus dem folgenden hervorgeht. Macht man von dem besprochenen ganzen Felde einen photographischen Abzug auf irgendwelchem Papier, so schwärzt dieses sich gegen Erwarten unter dem ausgebleichten dunkel erscheinenden Teile stärker als unter der anderen Hälfte, d. h. f ü r p h o t o g r a p h i s c h e W i r k u n g s c h w ä c h t e d i e B l e i c h l ö s u n g a b.

Die Methode des Ausbleichens ist nun eine vorzügliche (auf die gelegentlich auch schon hingewiesen ist), um sehr kontrastreiche Negative in weicher kopierende zu verwandeln. Sie ist also eine praktisch verwendbare Methode, der man aber mit Hilfe des Polarisationsphotometers auf ihre photographische Brauchbarkeit nicht beikommen kann. Auch mit der oben beschriebenen blauen Beleuchtung erhält man keine besseren Resultate, da diese Arbeitsmodifikation uns zu annähernd aber nicht zu völlig richtigen Ergebnissen führt; hier müssen feinere Meßmethoden angewandt werden.

Wir kommen also zu dem wichtigen Schlusse, der sehr oft übersehen wird, daß man zwei Kurven, die von zwei Schwärzungsskalen aufgenommen sind, deren Substanzen verschiedenartige Wellenkomplexe durchlassen, nicht für die photographische Brauchbarkeit vergleichen kann, wenn die Kurven mit dem Polarisationsphotometer aufgenommen wurden.

Eine, in ihrer Ausführung für die meisten Fälle freilich zu umständliche Methode, die aber zum richtigen Ziele führen würde, bestände darin, daß man bei den Beobachtungen im Polarisationsphotometer das menschliche Auge durch das photographische ersetzt, indem man von einer jeden Einstellung des Nicols so oft photographische Aufnahmen macht, bis bei einer Einstellung die Sektoren gleich dunkel wiedergegeben würden. Von praktischem Werte wäre diese Methode dann, wenn es sich um Skalen handelt, die überall spektral gleich sind. Man hätte dann nur nötig, für ein einziges Feld die eben beschriebene Methode anzuwenden, die beiden Schwärzungen d. h. die photographische Schwärzung von der Augenschwärzung zu subtrahieren und erhielte so die Differenz, um die alle Augenwerte vergrößert werden müßten, um die photographische Kurve zu erhalten.

Photochemische Abteilung des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Göttingen.

(Eingegangen am 31. Dezember 1920.)

Über Passivität und Lichtelektrizität.

Von

Wilhelm Frese.

§ 1. Im Jahre 1913 kam Allen (1) auf Grund einer Reihe von Versuchen zu dem Ergebnis, daß aktives Eisen stark, passives Eisen dagegen wenig lichtelektrisch empfindlich ist. Dies übereinstimmende Verhalten führt er auf die Ausbildung einer oberflächlichen Gasschicht zurück. Als Stütze dieser Anschauung weist er noch darauf hin, daß Schmirgeln die Metalle aktiver macht und zugleich die lichtelektrische Empfindlichkeit erhöht, während beim Liegen an der Luft, wobei sich eine oberflächliche Gasschicht bilden soll, Metalle ermüden und gleichzeitig ihr Potential herabgesetzt wird.

Da bisher zwischen dem passiven und aktiven Fe optisch nie eine Spur eines Unterschieds gefunden worden ist (2), ferner mir die Versuche Allens nicht einwandfrei erschienen und sich gegen die Erklärung mancherlei Bedenken erheben lassen, habe ich die Experimente Allens wiederholt und erweitert, indem ich außer Eisen, auf das sich Allen allein beschränkt hat, noch weitere Metalle untersucht habe. Außerdem werden noch die Versuchsbedingungen viel stärker variiert, als das bei Allen der Fall war.

§ 2. Die Metalle, an denen die Untersuchung vorgenommen wurde, standen in Form von Blechen in der Größe von 3,5 cm^2 zur Verfügung. Bei der Wiederholung der Versuche von Allen ergaben sich anfangs ganz unregelmäßige Ergebnisse. Es zeigte sich aber bald, daß dies einerseits daher rührte, daß die Chemikalien nicht absolut rein waren, oder sonstige geringe Verunreinigungen auf die Oberfläche gelangt waren. So durften z. B. die Bleche nie mit der Hand in Berührung kommen, da sonst beim nachherigen Behandeln mit Alkohol leicht eine minimale Fettschicht zurückblieb, welche die lichtelektrische Empfindlichkeit stark herabsetzte. Die Bleche und die in Betracht kommenden Chemikalien wurden auf das sorgfältigste gereinigt, besonders galt dies von dem Wasser und Alkohol, der keine Spur von Wasser enthalten durfte. Als einwandfrei galten diese Präparate erst, wenn sie auf Platin gebracht nach der Trocknung dessen lichtelektrische Empfindlichkeit nicht herabsetzten.

Wie bei Allen kamen folgende Chemikalien bei der Behandlung der Bleche zur Verwendung:

Konzentrierte Salpetersäure,
verdünnte Salpetersäure von 1.2 spez. Gew.
Lösung I: Gesättigte wässrige Lösung von Kaliumbichromat + 2,8 gr KOH pro 100 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung.
Lösung II: Lösung von 2,5 gr KOH und 10 ccm Methylalkohol in 100 ccm aq.
Lösung III: Absolut wasserfreier Alkohol.

Wie Heathcote (3) angibt, vermögen die Lösungen I und II den durch konz. HNO_3 hervorgerufenen passiven Zustand des Fe aufrecht zu erhalten. Lösung III dient nur dazu, um das Blech, nachdem die Lösungen durch destilliertes Wasser weggespült sind, möglichst schnell zu trocknen. Bei meinen Versuchen wurde die Trocknung noch beschleunigt dadurch, daß die Bleche auf ein Fließpapier gelegt wurden, das durch eine kleine Glühlampe schwach erwärmt wurde. Die Trocknung war nach 1—2 Minuten stets beendet.

§ 3. Die Versuchsanordnung zur Messung der lichtelektrischen Empfindlichkeit war die übliche. Dem zu untersuchenden Blech, welches anfangs zur Erde abgeleitet und mit dem Elektrometer in Verbindung stand, war ein stark oxydiertes Eisendrahtnetz gegenübergestellt, das auf ein bestimmtes positives Potential geladen wurde. Das Blech wurde somit negativ. Bei Belichtung zeigte dann das Elektrometer nach Aufhebung der Erdleitung einen Ausschlag, dessen Größe nach 60 Sek. ein Maß für die lichtelektrische Empfindlichkeit war. Als Elektrometer wurde ein empfindliches Quadrantelektrometer von Dolezalek verwandt. Die zur lichtelektrischen Erregung verwendeten ultravioletten Strahlen wurden von einer Quarzquecksilberlampe von Heraeus geliefert.

§ 4. Eisen, Nickel und Kobalt. Die Passivierung geschah durch Eintauchen in konz. HNO_3. Darauf wurden meist die Lösungen I, II und III (§ 3) über das Blech gegossen. Eintauchen in verdünnte HNO_3 bewirkte Aktivierung; abgespült wurde meist durch Lösung II, dann durch dest. aq. und schließlich mit Alkohol (III). Um zu erkennen, ob das Eisen passiv war, wurde das Kennzeichen von Heathcote angewandt: Eine Passivität bestand dann, wenn beim Eintauchen in verd. HNO_3 (spez. Gew. 1,2) keine Gasentwicklung bez. erst nach längerer Zeit eintrat. Das nähere ergeben die folgenden Tabellen. In denselben geben die römischen Zahlen die Lösungen an, mit denen die Bleche behandelt wurden. A bedeutet lichtelektrischer Ausschlag nach 60 Sek.; Aufladepotential A. P.

das Potential, auf welches das zu untersuchende Metall geladen war. Zeit bedeutet die Zeit in Minuten, welche seit Beginn des Versuchs verflossen ist, bzw. die Zeit, während der die Lampe das Blech bestrahlte; p bedeutet passiv, a aktiv.

Tabelle 1.

Eisen 0,2 mm dick; Oberfläche 3,5 × 3 cm; Aufladepotential 160 Volt.

Nr.	Art der Behandlung	Zeit	A	Bemerkungen
1	Geschmirgelt	0	400	Ermüdung (1–3)
2	—	10	325	
3	—	15	310	
4	III	20	138	a (4–11)
5	—	25	106	
6	III	30	97	
7	aq. III	35	92	
8	II, aq. III	40	118	
9	—	45	106	
10	I, aq. III	50	140	
11	—	55	140	
12	verd. HNO_3, II, aq. III	60	710	a
13	—	65	740	a
14	konz. HNO_3, aq. III		185	p
15	verd. HNO_3, aq. III		520	a
16	konz. HNO_3, I, II, III		340	a
17	verd. HNO_3, aq. III		320	a
18	konz. HNO_3, I, II, III		61	p
19	verd. HNO_3, aq. III		200	a
20	konz. HNO_3, I, II, III		100	p

Trotz des etwas unregelmäßigen Verlaufs der Zahlen — je nach der Dauer der Einwirkung der Chemikalien erhält man etwas verschiedene Werte — ergibt sich aus der Tabelle:

1. Alkohol setzt die lichtelektrische Empfindlichkeit des Eisens stark herab (vgl. 4, 5, 6).

2. Aktivieren durch verd. HNO_3 bewirkt starke Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit (vgl. 12, 15, 17).

3. Passivieren durch konz. HNO_3 setzt die lichtelektrische Empfindlichkeit stark herab (vgl. 14, 18, 20).

4. Aus der lichtelektrischen Empfindlichkeit läßt sich aber keineswegs schließen, ob das Eisen passiv oder aktiv ist. Durch Behandeln des Eisens mit dem indifferenten Wasser und Alkohol wird die lichtelektrische Empfindlichkeit fast ebenso stark herabgesetzt, wie durch Behandeln mit konz. HNO_3; trotzdem ist das Blech im ersten Fall aktiv, im zweiten dagegen passiv.

Es wurden noch Versuche gemacht, bei denen das Eisen durch anodische und kathodische Polarisation in $^1/_2$ norm. KOH passiviert bez. aktiviert wurde.

Tabelle 2.

Eisen (Kahlbaum) 0,2 mm dick, Oberfläche 3 × 3,5 cm, Aufladepotential 160 Volt.

Art der Behandlung	A
Geschmirgelt	500
III	320
Kath. aq. III	610
Anod. aq. III	250
Kath. aq. III	530
Anod. aq. III	295
Kath. aq. III	805
Anod. aq. III	198
Kath. aq. III	740
konz. HNO_3 II aq III	175
Kath. aq. III	720
I, II, aq. III	390
Kath. aq. III	705

Aus der Tabelle ergibt sich, daß Eisen, welches durch anodische Polarisation passiviert ist, sehr wenig lichtelektrisch empfindlich, Eisen dagegen, welches durch kathodische Polarisation aktiviert ist, stark lichtelektrisch empfindlich ist.

Die Versuche mit Nickel und Kobalt wurden in genau der gleichen Weise ausgeführt; es genügt daher, wenn wir nur die Resultate mitteilen:

1. Wasser und Alkohol sind bei Nickel im Gegensatz zu Eisen lichtelektrisch ohne Einfluß.

2. Analog wie beim Eisen setzten alle Oxydationsmittel, welche das Nickel passivieren, auch die lichtelektrische Empfindlichkeit herab und alle Reduktionsmittel, welche das Nickel aktivieren, erhöhen seine lichtelektrische Empfindlichkeit.

Kobalt verhält sich ähnlich wie Nickel, doch läßt es sich nur schwer passivieren, dementsprechend ist auch das lichtelektrische Verhalten nicht so ausgeprägt wie beim Nickel.

Es galt jetzt die Frage zu entscheiden, ob sich nicht die Metalle, die sich nicht passivieren lassen, ebenso wie Eisen verhalten.

Die nicht passivierbaren Metalle lassen sich in zwei Gruppen teilen, nämlich:

1. in solche, die stets passiv sind (die edlen Metalle) und
2. in solche, die dauernd aktiv sind.

Zur ersten Gruppen gehören Platin, Palladium, Gold und auch in beschränktem Maße Silber, zur zweiten Zink, Kupfer und Alu-

minium. Bei den letzteren ist allerdings zu berücksichtigen, daß durch oberflächliche Oxydbildung eine mechanische Passivierung eintreten kann.

§ 5. Platin, Palladium, Gold und Silber. Eine Tabelle wird genügen, um das Verhalten dieser Metalle zu kennzeichnen.

Tabelle 3.

Pt 0,05 mm dick, Oberfläche 3 × 3,5 cm, Aufladepotential 160 Volt, Elektrolyt: norm. H_2SO_4.

Art der Behandlung	A
Geglüht	330
III	325
aq. III	305
II aq. III	315
I, II, III	310
Konz HNO_3 aq. III	210
Kath. aq. III	460
Konz. HNO_3 aq. III	270
Kath. aq. III	460
Anod. aq. III	65
Kath. aq. III	630
Anod. aq. III	90

Hieraus ergibt sich:

1. Im Gegensatz zu Eisen sind Wasser, Alkohol und schwache Oxydationsmittel auf das lichtelektrische Verhalten ohne Einfluß.

2. Alle starken Oxydationsmittel, wie konz. HNO_3 oder Sauerstoff in statu nascendi setzen die lichtelektrische Empfindlichkeit stark herab, alle Reduktionsmittel, vor allem Wasserstoff in statu nascendi erhöhen dieselbe. Platin verhält sich somit in dieser Hinsicht wie Eisen.

Hinzugefügt möge noch werden, daß die Dauer der Einwirkung von großem Einfluß ist. Als z. B. das Metall Anode war bei einer Stromdichte von 0,05 A. wurde nach 120 Sek. Einwirkung die lichtelektrische Empfindlichkeit 408 erhalten, nach weiterer 30 Sek. dauernder Einwirkung 380, nach nochmaliger 30 Sek. währender Einwirkung 100 Skt., sie sank bei weiterer Behandlung auf 60 Skt. Sie stieg als Kathode nach 10 Sek. auf 342, und nach nochmaliger 30 Sek. dauernder Behandlung auf 420 usw.

Palladium verhält sich wie Platin, es erübrigt sich daher Zahlen anzugeben.

Auch bei Gold und Silber vergrößert kathodische Polarisation die Empfindlichkeit stark und anodische setzt sie dagegen stark

herab. Aber hierbei ist zu berücksichtigen, daß diese Metalle bei der anodischen Polarisation anliefen, sich somit sicher ein Oxyd bildete. Es wird also nicht das lichtelektrische Verhalten im passiven und aktiven Zustand miteinander verglichen, sondern das des Metalls mit seinem Oxyd. Immerhin konnte nachgewiesen werden, daß wenn beim Gold die Empfindlichkeit durch kathodische Polarisation groß geworden war, sie durch Oxydationsmittel, wie konz. HNO_3, stark herabgesetzt wurde, ohne daß ein Oxyd sich bildete. In dieser Hinsicht verhält sich also Gold wie Platin und Palladium.

§ 6. Kupfer. Es wurden noch Metalle untersucht, die dauernd aktiv sind, oder mechanische Passivität zeigen, d. h. bei denen eine deutlich nachweisbare Oberflächenschicht (Oxyd oder dgl.) auftritt.

Über das Verhalten des Zinks gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Tabelle 4.

Zink 0,3 mm dick, Oberfläche 3 × 4 cm, Aufladepotential 40 Volt, Elektrolyt: KOH 0,5 norm.

Art der Behandlung	A	
Geschmirgelt	380	
III	260	
II aq. III	240	
I, II, aq. III	150	
Kath. II, aq. III	230	
Anod. II, aq. III	40	dunkler Hauch
Kath. II, aq. III	435	blank
Anod. II, aq. III	35	dunkler Hauch
Kath. II, aq. III	380	blank

Aus der Tabelle geht hervor, daß

1. bei Zink Wasser und Alkohol wie bei Eisen die lichtelektrische Empfindlichkeit stark herabsetzen.

2. Anodische Polarisation die lichtelektrische Empfindlichkeit stark herabsetzt, kathodische dagegen erhöht.

In dieser Hinsicht verhält sich das Zink wie Eisen, nur ist aber offenbar eine Oxydschicht die Ursache der Abnahme.

Ganz genau wie Zink verhält sich Aluminium, auch hier setzten Wasser und Alkohol die lichtelektrische Empfindlichkeit herab; noch viel stärker wirkte anodische Polarisation, besonders wenn die bekannte Ventilwirkung einsetzt, also sich eine Oxyd- oder Hydroxydschicht ausbildet. Kathodische Polarisation steigerte die Lichtelektrizität stark.

Beim Kupfer waren Wasser und Alkohol kaum wirksam und blieb die lichtelektrische Empfindlichkeit ungefähr dieselbe, gleichgültig ob das Metall anodisch oder kathodisch polarisiert war. Es ist dies leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß auch bei anodischer Polarisation das Metall bei kleinen Stromdichten in Lösung geht, also die Oberfläche sich nicht verändert. Bei großen Stromdichten entsteht Kupferoxyd. Da dieses aber sehr lichtelektrisch empfindlich ist, so kann nach anodischer Polarisation die Empfindlichkeit sogar in die Höhe gehen, was auch tatsächlich beobachtet wurde.

§ 7. Erklärung der beobachteten Tatsachen. Fassen wir die Ergebnisse kurz zusammen, so lauten sie:

1. Die lichtelektrische Empfindlichkeit von Eisen, Zink und Aluminium wird nach Behandeln mit Alkohol oder Wasser und nachherigem Trocknen stark herabgesetzt.

2. Bei Kupfer, Kobalt, Nickel, Silber, Gold, Palladium und Platin findet eine derartige Einwirkung höchstens in ganz geringem Maße und bei dem letzten dieser Metalle überhaupt nicht statt.

3. Alle Oxydationsmittel, welche Eisen, Nickel und Kobalt passivieren, setzen die lichtelektrische Empfindlichkeit stark herab. Reduktionsmittel namentlich nascierender Wasserstoff, steigern sie. Diese Einwirkung ist um so deutlicher, je länger die Reagentien einwirken. Genau die gleichen Erscheinungen beobachtet man bei Platin und Palladium, also bei Metallen, die sich nicht passivieren lassen, ein Beweis, daß die Allensche Hypothese der Parallelität zwischen Passivität bzw. Aktivität und lichtelektrischer Empfindlichkeit nicht richtig ist. Auch bei Gold, Silber, Zink, Kupfer und Aluminium ist die lichtelektrische Empfindlichkeit durch Oxydationsmittel mehr oder weniger stark herabgesetzt und durch Reduktionsmittel, namentlich nasc. Wasserstoff in hohem Maße vergrößert. Doch tritt namentlich, wenn die Metalle als Anode benutzt werden und dadurch Sauerstoff auf ihnen entwickelt wurde, Oxydbildung auf, so daß hier die Verhältnisse verwickelter sind.

Die Ergebnisse lassen sich leicht erklären. Zunächst das Herabgehen der lichtelektrischen Empfindlichkeit von Eisen, Aluminium und Zink nach Behandeln mit Alkohol oder Wasser ist sicher darauf zurückzuführen, daß eine geringe Oxydation stattfindet; bei den edleren Metallen wie Cu und Ag, besonders aber bei den Edelmetallen Au, Pd und Pt, die sich nicht oxydieren, beobachtet man infolgedessen nichts Derartiges.

Die Tatsache, daß Wasserstoff die lichtelektrische Empfindlichkeit stark heraufsetzt, Oxydationsmittel sie erniedrigen, läßt sich zurückführen auf die Hypothese von Gehrcke und Janicki (4) und Ernst (5), die durch eine große Anzahl von Versuchen bestätigt wird, daß Wasserstoff der hauptsächliche Träger der lichtelektrischen Empfindlichkeit ist. Die Metalle enthalten stets Wasserstoff. Behandeln wir sie noch mit nasc. H, so nehmen sie dazu Wasserstoff in mehr oder weniger großen Mengen auf, infolgedessen geht die lichtelektrische Empfindlichkeit in die Höhe. Diese Erscheinung ist eine ganz allgemeine, tritt bei allen Metallen, sowohl den passivierten, als auch den nichtpassivierbaren auf, hat also augenscheinlich mit der Passivierung nichts zu tun. Zugunsten dieser Auffassung spricht auch die von mir beobachtete Tatsache, daß durch längeres Beladen mit Wasserstoff die lichtelektrische Empfindlichkeit weit über den ursprünglichen Betrag gesteigert werden kann.

Bringen wir nachher die Metalle mit Oxydationsmitteln zusammen, so wird entweder der Wasserstoff oxydiert und dadurch die lichtelektrische Empfindlichkeit herabgesetzt oder es entsteht eine fest anliegende Gashaut oder es bildet sich ein Oxyd. Ist letzteres lichtelektrisch unempfindlich, so wird die ursprüngliche lichtelektrische Empfindlichkeit herabgesetzt; ist das Oxyd dagegen wie bei Kupfer lichtelektrisch wirksam, so kann die Empfindlichkeit dieselbe bleiben, ja sich sogar auch steigern. Wie der Wasserstoff im einzelnen wirkt, ist in der Arbeit von Ernst (5) auseinandergesetzt; es kann daher hier darauf verwiesen werden.

Daß eine adsorbierte Gashaut die Empfindlichkeit herabsetzt, ist seit langer Zeit bekannt (siehe H. Eichler, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**. 10 u. 60. 1916).

Vorstehende Arbeit bildet einen Auszug meiner auf Veranlassung von Herrn Prof. Gerhard C. Schmidt angefertigten Dissertation, dem ich auch an dieser Stelle für seine vielfachen Bemühungen meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Literatur.

1. Allen, Proc. Roy. Soc. **1913**. 70.
2. W. J. Müller und Koenigsberger, Zeitschr. f. Elektroch. **13**. 659. 1907.
3. Heathcote, Soc. Chem. Ind. Journ. **26**. 899. 1907.
4. Gehrke und Janicki, Ann. d. Phys. **47**. 679. 1915.
5. Ernst, Zeitschr. f. wiss. Phot. **17**. 68. 1917.

Münster i. W., Physikal. Institut. 11. März 1921.

(Eingegangen am 14. März 1921.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



XXI. Band. Heft 3—5.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
e. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1921

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

12 Hefte bilden einen Band.
Preis des Bandes M. 40.—. Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

J. Plotnikow, Photochemische Studien XIII. Polymerisation von Vinylchlorid.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXI. Band. 1921. Heft 3—5.

Über zwei eigentümliche Lumineszenzen.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem photochemisch-photographischen Laboratorium der technischen Hochschule Kopenhagen.)

Mit 5 Figuren im Text.

I. Die Lumineszenz des Zinkoxyds.

Im Laufe einer Arbeit über die photochemischen Eigenschaften des Zinkoxyds, über welche später berichtet werden soll, wurde auch die Lumineszenz dieses Stoffes näher untersucht.

Schon 1811 fand P. Heinrich (1), daß Zinkoxyd nach Bestrahlung mit der Sonne eine schwache Phosphoreszenz aufwies, die während 6 Stunden sichtbar blieb. Im Jahre 1895 fanden E. Wiedemann u. G. C. Schmidt (2), daß das Zinkoxyd durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen prachtvoll grün aufleuchtet und bei nachfolgender Erwärmung eine schwache weiße Thermolumineszenz zeigt. Im Jahr 1902 fand G. C. Schmidt (3), daß auch Kanalstrahlen eine starke grüne Lumineszenz hervorzurufen vermögen. In Übereinstimmung mit seiner allgemeinen Auffassung des ganzen Gebietes nimmt Schmidt an, daß das Zinkoxyd, wie die übrigen lumineszierenden Stoffe, eine feste Lösung (4) sein muß, daß also die Lumineszenz auf das Vorhandensein einer Verunreinigung beruht. Diese Auffassung wurde durch spätere Versuche des gleichen Forschers (5) bestätigt, indem gezeigt wurde, daß ganz reines Zinkoxyd gar keine Lumineszenz aufweist.

Endlich berichtet Berzelius (6), daß das durch Verbrennung von Zink gebildete Oxyd während der Abkühlung im Dunkeln leuchtet und zwar bis zu einer halben Stunde oder noch länger. Nach dem Handwörterbuch von Fehling (7) soll das Zinkoxyd nach dem Glühen einige Zeit im Dunkeln leuchten. Diese Thermolumineszenz habe ich jedoch unter keinen Umständen beobachten können.



Dagegen ergab sich, daß auch ultraviolette Bestrahlung eine Lumineszenz hervorruft. Die Farbe dieser Lumineszenz wechselt bei den verschiedenen Präparaten von grün bis bläulichweiß und gleichzeitig variiert die Stärke der Lumineszenz innerhalb weiten Grenzen.

Für die genauere Untersuchung dieser Erscheinung verwendete ich einen Quarzspektrographen und als Lichtquelle eine Quarzquecksilberlampe (220 Volt, 3,5 Amp.). Die Stärke, die Verbreitung und die Verteilung der Lumineszenz innerhalb des ultravioletten Spektrums konnte dann sehr einfach untersucht werden, indem das Zinkoxyd entweder trocken zwischen eine Quarzplatte und eine Glasplatte in dünne Schicht gepreßt wurde oder, mit einer Flüssigkeit verrieben, auf eine Glasplatte geschmiert wurde, die dann hinter dem Bildspalt des Spektrographen schräg aufgestellt wurde. Jede einzelne lumineszenzierende Linie im Spektrum des Quecksilberbogens zeichnete sich dann scharf auf den dunklen Hintergrund.

Eine Mischung von Zinkoxyd und Glyzerin zeigte nun die folgende merkwürdige Erscheinung. Wenn die Glasplatte mit der Mischung ruckweise schnell, und zwar senkrecht auf der Richtung der Spektrallinien, ein wenig bewegt wird, so werden diese leuchtenden Linien auf den ursprünglichen Stellen momentan ausgelöscht (Fluoreszenz), erreichen aber auf den neuen Stellen ihre volle Intensität erst nach Verlauf einer meßbaren Zeit. Wenn die ruckweise Verschiebung mehrere Male schnell nacheinander wiederholt wird, so folgen die leuchtenden Linien also nicht ohne weiteres mit der Bewegung, sondern werden bei jedem Ruck mehr oder weniger vollständig ausgelöscht und tauchen dann in den neuen Stellungen wieder auf. Die Erscheinung läßt sich am besten als ein Blinken beschreiben. Auch trockenes Zinkoxyd sowie Mischungen mit Wasser oder verschiedenen Alkoholen zeigen dasselbe Verhältnis, das dagegen nicht bei einem einzigen der weiter unten genannten, lumineszierenden Stoffe beobachtet werden konnte, ebensowenig wie bei Chininsulfat, Eosin oder andere fluoreszierenden Stoffen oder bei phosporeszierendem Zinksulfid.

Die oben angedeutete Vermutung, nach der die Lumineszenz des Zinkoxyds ausschließlich als Fluoreszenz aufzufassen ist, kann aber nicht aufrecht erhalten werden. Im Becquerelschen Phosphoroskop zeigt das Zinkoxyd, sowohl trocken als mit verschiedenen Flüssigkeiten vermischt, eine sehr schwache und kurzdauernde Phos-

phoreszenz, die jedoch so gering ist, daß sie gar keine Bedeutung für die direkt beobachtete Lumineszenz hat, von der sie wohl nur einen äußerst geringen Bruchteil ausmacht.

Nun zeigen aber sämtliche Untersuchungen der Photolumineszenz, daß die unmeßbar schnelle Abklingung der Fluoreszenz auch einen unmeßbar schnellen Aufgang durch Bestrahlung entspricht, wogegen die Phosphoreszenz, die durch eine langsame, oder jedenfalls meßbare Abklingung ausgezeichnet ist, auch eine meßbare Bestrahlungszeit verlangt, um ihre volle Intensität zu erreichen.

Die Lumineszenz des Zinkoxyds bietet nun den dritten der vier möglichen Fälle dar, indem hier ein meßbarer Aufstieg einem unmeßbar schnellen Abklingen entspricht, wenn man von der äußerst schwachen Phosphoreszenz absieht. Die Erscheinung erhielt dadurch ein selbständiges Interesse und es wurde deshalb versucht, sie genauer zu erforschen.

In einer langen Reihe von Versuchen wurde ein Sektorrad vor der oberen Hälfte der Spalte des Spektrographen so langsam umgedreht, daß die einzelnen Aufhellungen jede für sich gesehen wurden. Wenn die einzelne Bestrahlungszeit kürzer ist als die Aufstiegszeit der Lumineszenz, wird die volle Intensität natürlich nicht erreicht. Vor die untere Hälfte des Spektrographenspaltes wurde nun ein Farbstoffkeil (auf einer Quarzplatte gegossen) gebracht, dessen Absorption für jede der verwendeten Spektrallinien bekannt war, und es ließ sich dann eine solche Stellung des Keiles finden, daß die beiden Hälften der betreffenden leuchtenden Linie gleich hell erschienen. Diese Versuchsordnung zielte darauf hin, durch systematische Änderung der Öffnung und Rotationsgeschwindigkeit des Sektorrads eine Reihe von Intensitätswerten der Lumineszenz zu beschaffen, welche ebenso vielen verschiedenen Bestrahlungszeiten und dunklen Zwischenräumen entsprachen, um mit ihrer Hilfe eine Anklingungskurve aufzeichnen zu können. Der Versuch scheiterte aber an der Neigung des Auges, schnell verlaufende Lichteindrücke über einen längeren Zeitraum auszuspinnen, wodurch die beobachtete Intensität notwendigerweise zu klein wird, und diese Verkleinerung zeigte sich von der Intensität stark abhängig.

Eine kleine Änderung der Versuchsanordnung hat mir jedoch gestattet, etwas tiefer in die Natur der Erscheinung zu dringen. Es wurde zunächst für eine gegebene Sektoröffnung und Rotationsgeschwindigkeit untersucht, wie weit der Farbstoffkeil vorgeschoben werden mußte, um die scheinbare Identität der beiden Hälften einer

bestimmten Spektrallinie hervorzubringen. Darauf wurde der Keil etwas weiter vorgeschoben, so daß die entsprechende Hälfte der Linie deutlich dunkler als die andere Hälfte aussah. Die obere Hälfte des Spektrographenspaltes wurde nun mit einem Schirme abgedeckt, der plötzlich entfernt werden konnte. Während das Sektorrad in vollem Gange war, wurde der Schirm entfernt. Die Aufhellungen waren dann anfangs schwächer als die kontinuierlich leuchtende Hälfte der Linie, die dem Keil entsprach, stieg aber bei jeder neuen Rotation in der Intensität an und erreichte zuletzt eine größere Intensität als die andere Hälfte der Linie. Es wurde dann die Anzahl von Beleuchtungen (Rotationen) gezählt, die notwendig waren, um die beiden Hälften der Linie gleich stark leuchtend zu machen.

Die vier möglichen Kombinationen werden unter diesen Umständen die folgenden Verhältnisse zeigen (siehe Fig. 1).

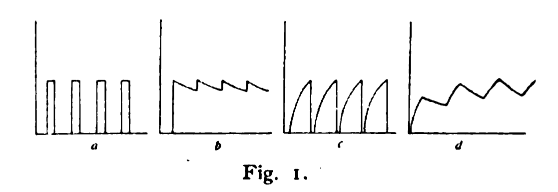


Fig. 1.

1. Schnelles Anklingen, schnelles Abklingen (Fluoreszenz). Die Intensität erreicht gleich bei der ersten Bestrahlung ihren vollen Wert, fällt gleich darauf bis auf Null ab, und verhält sich bei jeder neuen Bestrahlung in der gleichen Weise (Fig. 1 a).

2. Schnelles Anklingen, langsames Abklingen (unbekannt). Die Intensität erreicht gleich bei der ersten Bestrahlung ihren vollen Wert, fällt während der folgenden Dunkelperiode etwas, erreicht aber bei jeder folgenden Bestrahlung sofort wieder den maximalen Wert (Fig. 1 b).

3. Langsames Anklingen, schnelles Abklingen (unbekannt). Die Intensität erreicht gleich bei der ersten Bestrahlung den gleichen Bruchteil des maximalen Wertes wie bei allen folgenden Bestrahlungen, indem sie während der dunklen Perioden stets bis auf Null abfällt (Fig. 1 c).

4. Langsames Anklingen, langsames Abklingen (Phosphoreszenz). Die Intensität erreicht bei jeder neuen Bestrahlung einen höheren Wert, indem sie während der dunklen Perioden etwas fällt. Nach einer endlichen Anzahl von Bestrahlungen wird ein stationärer Zu-

stand erreicht, der dadurch charakterisiert ist, daß das Abklingen während der Dunkelperiode ebenso stark ist, wie das Anklingen während der Bestrahlung (Fig. 1 d).

Das Zinkoxyd verhält sich offenbar in gleicher Weise wie die phosphoreszierenden Stoffe und muß folglich durch langsames Anklingen und langsames Abklingen charakterisiert sein, da diese Kombination die einzige der vier möglichen ist, die die beobachtete Erscheinung herbeiführt. Da nun das Abklingen anscheinend momentan verläuft — wobei von der äußerst schwachen sichtbaren Phosphoreszenz abgesehen wird — so folgt mit Notwendigkeit, daß eine dunkle Abklingungsperiode vorliegen muß, die entweder vollkommen strahlungslos verläuft oder, was wohl wahrscheinlicher ist, von einer dunklen Strahlung begleitet ist. Es werden später in anderem Zusammenhang Versuche mitgeteilt werden, die diese Annahme in hohem Maße unterstützen.

Das gleiche Ergebnis ergibt sich auch aus den Messungen nach der zuerst beschriebenen Methode, indem die Lumineszenz für die gleiche Bestrahlungszeit desto schwächer erschien, je länger die Dunkelperiode gedauert hatte.

Nach dem Vorhergehenden läßt sich die beobachtete Erscheinung derart beschreiben, daß bei der Bestrahlung von Zinkoxyd langsam und reversibel ein Stoff gebildet wird, der sichtbar fluoresziert und wahrscheinlich unsichtbar phosphoresziert. Die gebildete Menge dieses Stoffes muß, ebenso wie bei der Phosphoreszenz und anderen reversiblen photochemischen Prozessen, mit der Intensität der Bestrahlung zunehmen.

Die vorliegenden Messungen sind zu ungenau, um eine Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Prozesse zu ermöglichen. Sie deuten aber darauf hin, was mit der direkten Beobachtung übereinstimmt, daß die Anklingungszeit für eine gegebene Wellenlänge mit steigender Bestrahlungsintensität abnimmt.

Da diese Frage vorläufig nicht weiter verfolgt werden konnte, habe ich einige Versuche angestellt, um eine etwaige Beziehung zwischen der Lumineszenzstärke von Zinkoxyd, in verschiedenen Flüssigkeiten verteilt, und andere Eigenschaften dieser Flüssigkeiten aufzufinden. Es ergab sich dabei, daß weder die Viskosität, Azidität, Leitfähigkeit des Dispersionsmittels oder (für wäßrige Lösungen) der osmotische Druck einen nachweisbaren Einfluß auf die Lumineszenz ausübt. Auch das Lösungsvermögen für Zinkoxyd ist

ohne Bedeutung ($ZnCl_2$, $ZnSO_4$). Dagegen fanden sich ausgesprochene konstitutive Einflüsse, indem z. B. gesättigte wäßrige Lösungen von Natriumzitrat und Kaliumtartrat eine wenigstens ebenso starke Wirkung wie Glyzerin ausüben, wogegen Wasser und die meisten übrigen wäßrigen Lösungen eine weit schwächere Lumineszenz hervorrufen.

Schließlich wurden verschiedene Stoffe — mit Glyzerin vermischt — auf Lumineszenz durch ultraviolette Bestrahlung untersucht:

Stark (ungefähr wie Zinkoxyd) lumineszieren: $PbCO_3$ (weiß), $PbCl_2$ (weiß), HgCl (rot), Cyanin, Eosin (für das ganze ultraviolette Spektrum).

Schwach lumineszieren: $Pb_3(PO_4)_2$, MgO, $MgCO_3$, $CdCO_3$, ZnS (gefällt), $ZnCl_2$.

Sehr schwach lumineszieren: Al_2O_3, BaO, BaO_2, CaF_2 (einzelne Körner leuchten stark), As_2O_3, Sb_2O_3, BiOCl (für 366), $BiONO_3$ (für 366).

Keine Lumineszenz zeigen: $Pb(NO_3)_2$, $PbSO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, $Sr(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, PbO, Pb_3O_4, PbO_2, $PbCrO_4$, PbJ_2, CdS, HgO, HgS, HgJ_2, Bi_2O_3.

Dabei muß jedoch betont werden, daß die Lumineszenz durch ultraviolette Bestrahlung in den meisten Fällen (wie auch beim Zinkoxyd) durch Verunreinigungen bewirkt wird, so daß andere Präparate der genannten Stoffe sehr wohl auch andere Resultate geben können.

II. Die Lumineszenz des Kaliumjodids.

Während einer Untersuchung über die photochemische Oxydation des Jodwasserstoffs (8) machte ich die folgende eigentümliche Beobachtung. Die Jodwasserstofflösung wurde durch Lösen von Kaliumjodid in Salzsäure verschiedener Konzentration bereitet. Dabei wurde meistens eine kleine Menge Jod frei, die je nach der Reinheit des Präparates und der Konzentration des Kaliumjodids und der Salzsäure verschieden war. Es wurden je 2 ccm Lösung mit $^1/_{400}$ n-Natriumthiosulfat titriert, und es wurde dann für eine 2,67 n-Lösung in 4 Messungen 0,65, 1,00, 0,90 und 0,90, im Mittel 0,83 ccm verbraucht. Wurde aber das Kaliumjodid zuerst in 4-n Salzsäure gelöst, wodurch etwas Kaliumchlorid ausgeschieden wurde, und dann so viel Wasser zugesetzt, daß die Lösung nunmehr 2,67 n war, so wurde verbraucht, 1,10, 1,15, 1,00 und 1,20, im Mittel

1,11 ccm. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Zahlen 0,73 und 1,07 — als Mittel aus je 4 Versuchen — gewonnen; in einem Versuch in größerem Maßstabe wurde 1,53 und 2,37 ccm 0,05 n-Natriumthiosulfat verbraucht.

Die nächstliegende Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung war die, daß bei der Ausscheidung des Kaliumchlorids eine Lumineszenz auftritt, die auf den Jodwasserstoff einwirken konnte. Zur Prüfung dieser Auffassung wurde eine kleine Menge des Kaliumjodids in einen Quarztiegel gebracht, der auf eine photographische Platte gestellt wurde, wonach ein wenig 4 n-Salzsäure aufgegossen wurde, wodurch sich etwas Kaliumchlorid ausschied. Das Ergebnis war negativ. Als aber ein zweites Präparat von Kaliumjodid in der gleichen Weise behandelt wurde, kam beim Entwickeln eine deutliche Schwärzung auf der Stelle zum Vorschein, wo der Tiegel gestanden hatte. Als nun aber dieses Präparat in Salzsäure gelöst und titriert wurde, ergab sich überall der gleiche Jodgehalt, gleichgültig, ob Kaliumchlorid ausgeschieden wurde oder nicht.

Die durch Titrierung gefundene Eigentümlichkeit wurde nicht weiter verfolgt, weil die photographisch nachweisbare Lumineszenz sehr bald alles Interesse an sich zog.

Allgemeine Beobachtungen. Zunächst wurde gefunden, 1. daß die Umrührung des trockenen Kaliumjodids keine Wirkung ergibt, 2. daß die Stärke der Erscheinung davon unabhängig ist, ob das Präparat gepulvert ist oder nicht, und 3. ob es sofort nach dem Pulverisieren oder erst nach einigem Stehen verwendet wird, und 4. ob sowohl das Kaliumjodid wie die Salzsäure während einer Woche im Dunkeln aufbewahrt wird oder nicht. Weiter wurde gefunden, daß die Erscheinung sehr nahe an die festen Kaliumjodidkristalle gebunden ist, indem einzelne Kristalle direkt auf der photographischen Platte abgebildet werden.

Die ganze Erscheinung dauert nur eine sehr kurze Zeit, von der Größenordnung einer Sekunde. Es wurde dies erstens dadurch bewiesen, daß der Quarztiegel nach dem Aufgießen der Salzsäure entweder sofort oder nach dem Verlauf von eins, zwei oder mehreren Sekunden an eine benachbarte Stelle der Platte schnell überführt wurde. Wenn es mehr als 1 Sekunde auf der ersten Stelle geblieben war, kam auf der zweiten Stelle fast keine Schwärzung. Auch gab späteres Umrühren keine stärkere Wirkung als das bloße Aufgießen.

Zweitens wurde es direkt beobachtet. Mit ausgeruhtem Auge ist nämlich die Erscheinung direkt sichtbar, und zeigt sich dann meistens wie ein schnell aufglimmendes und etwas langsamer abklingendes weißliches Leuchten. Mit relativ verdünnter Salzsäure (2,25 n, siehe weiter unten) scheint das Leuchten jedoch etwas langsamer anzusteigen, und nachfolgendes Rühren ergibt ein ziemlich starkes Leuchten.

Der naheliegende Gedanke, daß die kurze Dauer der Erscheinung durch Absorption seitens des freigemachten Jods verursacht wird, läßt sich, wie unten näher ausgeführt wird, nicht aufrecht erhalten. Teils ist eine von vornherein anwesende Jodmenge ohne wesentliche Bedeutung, teils hat das Trijodion eben für die hier in Betracht kommenden Wellenlängen, 313—300 $\mu\mu$ (siehe weiter unten) eine relativ geringe Absorption (9). Auch die übrigen anwesenden Stoffe absorbieren zu wenig, um in dieser Richtung irgendwelche Bedeutung haben zu können. Salzsäure und Kaliumchlorid absorbieren selbst in den größten, hier verwendeten Konzentrationen, erst unterhalb 210 $\mu\mu$, Kaliumbromid bei ungefähr 230 $\mu\mu$ und Kaliumjodid (0,1 n) bei ungefähr 260 $\mu\mu$. Die kurze Dauer scheint somit in der Natur der Erscheinung selbst zu liegen.

Die direkt beobachtete Lumineszenz scheint dadurch etwas verstärkt zu werden, daß der Tiegel in einer fluoreszierenden Flüssigkeit (Chininsulfat, Fluoresceinnatrium) teilweise eingesenkt wird, was darauf hindeutet, daß sie ganz oder teilweise im Ultraviolett liegt, da ja das erste Ultraviolett bekanntlich für das ausgeruhte Auge sehr gut sichtbar ist. Diese Vermutung wurde durch eine Reihe von Absorptionsversuchen unterstützt, wobei zwischen Tiegel und Platte verschiedene dünne Materialien eingelegt wurden. Es zeigte sich dabei, daß eine 1 mm dicke Platte von Bergkristall gar nicht, ein Mikroskopdeckgläschen sehr wenig, eine 2 mm dicke Uviolglasplatte und eine 1 mm dicke Glasplatte ziemlich stark und ein Gelatineblatt und ein Streifen schwarzes Papier die Strahlung vollkommen absorbiert. Die ungefähren Absorptionsgrenzen für die verschiedenen Materialien sind nach Messungen am Quarzspektrographen:

Bergkristall	$<$ 210 $\mu\mu$
Deckgläschen	ca. 300 „
Uviolglas	„ 313 „
Glasplatte	„ 313 „
Gelatineblatt	„ 313 „

Hiernach muß der Schwerpunkt der Strahlung zwischen 313 und 300 $\mu\mu$ liegen. Es stimmt damit sehr gut überein, daß schon sehr kleine Zusätze von Nitraten zur Salzsäure die Wirkung gänzlich aufheben. Nach Hartley (10) und Schaefer (11) haben wäßrige Lösungen von Nitraten ein starkes Absorptionsband zwischen 330 und 260 $\mu\mu$ mit Maximum bei 300 $\mu\mu$. Weiter hat das Trijodion zwei starke Absorptionsbänder (9) von 373—332 $\mu\mu$ und 298—277 $\mu\mu$, so daß die beobachtete Strahlung von 313—300 $\mu\mu$ zwischen diesen Bänden ausfiltriert wird.

Daß Ultraviolett von der Wellenlänge 313—300 $\mu\mu$ direkt sichtbar ist, geht aus den Versuchen mit dem Ultraviolettfilter von Zeiß (12) hervor. Dieses Filter läßt, wie am Quarzspektrographen leicht konstatiert wird, wesentlich nur Ultraviolett aus der Gegend von 313 $\mu\mu$ durch und diese Strahlung läßt sich sehr wohl direkt beobachten.

In vielen Fällen kam beim Zusatz der Salzsäure eine grüne Lumineszenz hervor, deren Zustandekommen jedoch gar nicht beherrscht werden konnte, wogegen die photographisch festgestellte Lumineszenz vollkommen reproduzierbar ist. Eine grüne Lumineszenz wurde schon von Bandrowski (13) durch Fällung von gesättigten Kaliumchloridlösungen mit Salzsäure oder Alkohol gelegentlich beobachtet, konnte aber auch nicht willkürlich reproduziert werden.

Die Stärke der ultravioletten Lumineszenz hängt ab 1. von der Reinheit des Kaliumjodidpräparates, 2. von der Konzentration der Salzsäure und verschiedener Zusätze und 3. von dem Feuchtigkeitsgrad des Präparates.

Was zunächst die Reinheit des Präparates betrifft, so wurden acht verschiedene Präparate unbekannter Herkunft untersucht, von denen vier eine starke und eine eine schwache Aktivität zeigten, während drei unwirksam sind. Es handelt sich also um eine Verunreinigung, entweder in den aktiven oder in den inaktiven Präparaten. Es ist bisher nicht gelungen, die Natur dieser Unreinheit festzustellen. Weder die aktiven noch die inaktiven Präparate enthielten Sulfat, Cyanid, Chlorid, Bromid, Thiosulfat oder Karbonat; sie wurden nicht von Schwefelwasserstoff dunkel gefärbt und enthielten kleine aber sehr nahe gleich große Jodatmengen. Die inaktiven Präparate enthalten vielleicht ein wenig mehr Nitrat

(mit Al und NaOH nachgewiesen) als die aktiven; der Unterschied ist aber jedenfalls sehr gering.

Durch Umkristallisieren aus Wasser sammelte sich die ganze Aktivität in der ersten Ausscheidung an, ohne jedoch dabei an Stärke zuzunehmen, was vielleicht durch Überschreitung eines Optimums erklärbar ist. Das durch partielle Fällung der gesättigten wäßrigen Lösung mit Alkohol ausgeschiedene Salz hatte eine geringere Aktivität als das ursprüngliche Präparat, und das aus der eingeengten Mutterlauge gewonnene Salz war inaktiv. Es scheint also hierdurch Aktivität verloren zu gehen, wenn auch nicht hier eine Überschreitung eines Optimums vorliegt. Mit Rücksicht auf die oben angedeutete Bedeutung eines Gehalts von Nitrat wurden die Präparate aus verdünnten Kaliumnitratlösungen umkristallisiert. Dabei nimmt die Aktivität der aktiven Präparate anscheinend etwas zu, wobei ein Optimum zwischen 0,05 und 0,01 prozentige Lösungen von Kaliumnitrat gefunden wurde. Dagegen gelang es nicht, die inaktiven Präparate durch Umkristallisation aus Wasser oder Kaliumnitratlösungen zu aktivieren.

Erhitzung des festen Kaliumjodids bis zum Aufhören des Knistern war ohne Einfluß auf die Aktivität, wogegen sie durch vollkommene Schmelzung (wodurch Jod freigemacht wurde) je nach der Dauer der Erhitzung mehr oder weniger abnahm.

Durch Stehen (in einer Petrischale) über Alkohol oder Azeton während 30 Minuten wurde die Aktivität vollkommen vernichtet, beim nachherigen Stehen in Luft aber wieder regeneriert. Auch Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Essigsäuredampf und Stickoxyd vernichten die Aktivität, die aber hiernach nicht regeneriert werden kann. Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Dämpfe von Benzol, Formaldehyd, Phenol, Thymol, Amylazetat und Cyanwasserstoff sind ohne Einfluß.

Die Konzentration der Salzsäure. Die Erscheinung tritt nur ein, wenn die Konzentration der Salzsäure zwischen 2- und 5-normal liegt. Dazwischen liegt ein ausgesprochenes Maximum bei 2,75-n Salzsäure. Außerdem wurde die Salzsäure ganz oder teilweise durch Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, Natriumnitrat und Äthylalkohol ersetzt und für jede Mischung die oberen und unteren Grenzen ermittelt, wo die Aktivität eben Null wurde, sowie die Mischungsverhältnisse, die die jeweils größte Aktivität ergaben. Die Tabellen 1 bis 5 enthalten die betreffenden Konzentrationen, in Molaritäten ausgedrückt.

Tabelle 1.
Mischung mit KCl.

Obere Grenze			Untere Grenze			Optimum		
HCl	KCl	F	HCl	KCl	F	HCl	KCl	F
5,0	0	0,34	2,0	0	1,69	2,75	0	0,98
3,8	1,0	0,05	1,0	1,0	1,71	1,9	1,0	0,85
3,5	1,5	0,11	0,4	1,5	—	0,9	2,0	0,73
3,0	2,0	—	0,06	2,0	1,69	0,6	2,5	0,70
2,5	2,75	0,05	0,02	2,86	0,81	0,15	3,5	—
2,0	3,0	—	0,006	3,5	—	0	3,9	—
1,5	3,5	0,05	0	3,8	—			
1,0	3,75	0,05						
0,5	4,0	—						
0,25	4,0	—						
0	4,0	—						

Tabelle 2.
Mischung mit KBr.

Obere Grenze			Untere Grenze			Optimum		
HCl	KBr	F	HCl	KBr	F	HCl	KBr	F
5,0	0	0,34	2,0	0	1,69	2,75	0	0,98
4,2	0,5	—	2,0	1,0	—	2,3	1,0	0,77
3,3	1,0	0,28	2,0	1,5	0,86			
2,75	1,5	0,22						

Tabelle 3.
Mischung mit KJ.

Obere Grenze		Untere Grenze			Optimum	
HCl	KJ	HCl	KJ	F	HCl	KJ
5,0	0	2,0	0	1,69	2,75	0
4,0	0,8	1,65	1,0	1,14	3,0	1,0
4,0	1,5	1,5	2,0	0,86	2,0	2,0
4,5	2,2	1,5	3,0	0,55	3,0	3,0
5,0	3,0	1,6	3,75	0,19	2,1	3,75
4,0	3,6				2,0	4.0
3,0	3,9					
2,0	4,2					
1,8	4,1					

Tabelle 4.
Mischung mit $NaNO_3$.

Grenze bei	
HCl	$NaNO_3$
2,0	0
2,44	0,02
2,93	0,025
3,9	0,02
5.0	0

Tabelle 5.

Mischung mit Äthylalkohol.

Obere Grenze			Untere Grenze			Optimum		
HCl	Alkohol	F	HCl	Alkohol	F	HCl	Alkohol	F
5,0	0	0,34	2,0	0	1,69	2,75	0	0,98
3,7	1,17	0,39	1,7	1,03	1,57	2,35	1,0	0,98
3,0	2,2	—	1,63	1,53	—	2,1	2,0	0,88
2,5	2,8	0,48	1,48	2,2	1,43	2,0	3,0	0,76
1,86	4,4	0,56	1,36	3,4	—			
			1,33	4,35	0,77			

Tabelle 6.

Fällungswerte für Salzsäure.

HCl	F	F_1	F_2
1,5	—	—	4,7
1,6	2,22	6,7	—
1,8	1,91	5,8	—
2,0	1,69	5,1	3,75
2,5	1,09	3,3	3,0
3,0	0,88	2,65	2,3
3,5	—	—	1,75
4,0	0,58	1,75	1,25
4,5	0,39	1,17	—
5,0	0,34	1,02	—

Diese Zahlen sind in den Figuren 2—5 aufgeführt, wobei die Konzentration der Salzsäure überall als Ordinate, diejenigen der Zusätze als Abszissen aufgeführt sind.

Für die Mischungen von Salzsäure mit Kaliumchlorid und mit Alkohol ist bei der oberen Grenze die Summe der Konzentrationen über ein großes Intervall sehr nahe gleich 5, für die Mischung mit Kaliumchlorid bei der unteren Grenze gleich 2. Kaliumchlorid und Alkohol können sich also innerhalb gewisser Grenzen der Salzsäure in molekularen Mengen ersetzen. Wie die Tabelle zeigt, ist es gelungen, mit neutraler Kaliumchloridlösung eine wenn auch schwache Wirkung hervorzurufen, aber nur bei der 3,9 n-Lösung, während sowohl die 3,8 als die 4,0 n-Lösungen inaktiv sind.

Der weitere Verlauf der oberen Grenzen läßt sich in folgender Weise verständlich machen. Unter den verschiedenen möglichen Theorien der Erscheinung bot sich zunächst die Annahme einer Kristallolumineszenz bei der Ausfällung von Kaliumchlorid dar. Um diese Annahme zu prüfen, wurden die Mengen von festem Kaliumjodid bestimmt, die zu den verschiedenen Lösungen gesetzt

werden konnten, bevor Kaliumchlorid (schnell) ausgeschieden wurde. Diese Fällungswerte, in Gramm Kaliumjodid pro 2 ccm Flüssigkeit, sind in den Tabellen 1—3, 5 und 6 unter F aufgeführt. In Tabelle 6

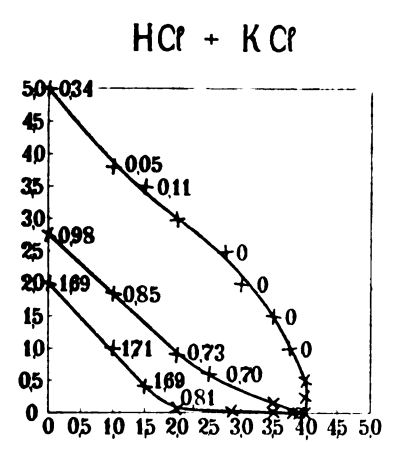


Fig. 2.

unter F_1 sind die Werte für reine Salzsäure in Normalitäten von Kaliumjodid umgerechnet und unter F_2 finden sich die Werte, die beim Stehen der Mischungen resultieren. Sie sind natürlich

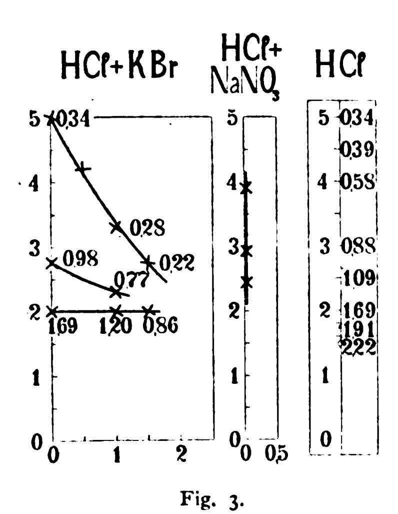


Fig. 3.

niedriger als die F_1-Werte. Da die ganze Erscheinung aber, wie oben besprochen wurde, sehr schnell verläuft, schließen sich die F_1-Werte besser an die tatsächlichen Verhältnisse an.

Für die Mischungen mit Kaliumchlorid liegen nun die Fällungswerte bei der oberen Grenze beinahe bei Null, d. h. die Mischungen sind schon mit Kaliumchlorid gesättigt. Auch bei den Mischungen

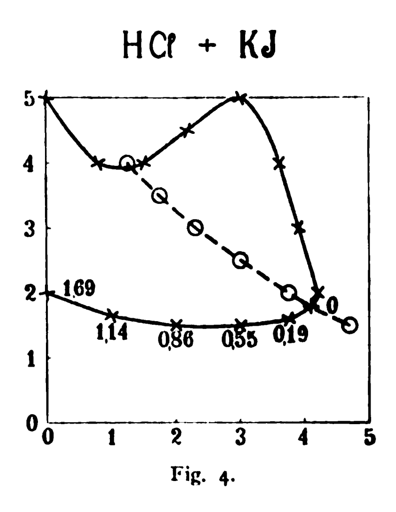


Fig. 4.

mit Kaliumbromid und Alkohol haben die oberen Grenzen ziemlich kleine Fällungswerte, so daß nun sehr wenig Kaliumjodid aufgelöst werden kann, bevor die Ausscheidung von Kaliumchlorid

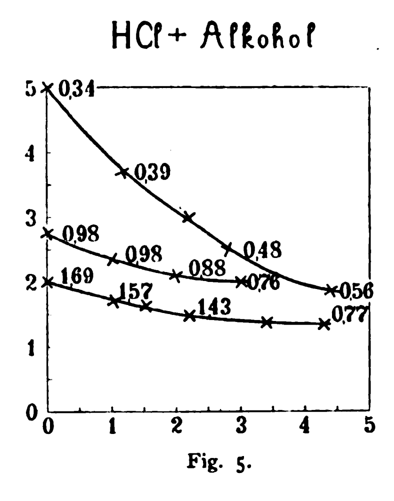


Fig. 5.

anfängt. Es stimmt dies sehr gut mit der Annahme einer Kristallolumineszenz überein, indem eine gewisse Menge des aktiven Kaliumjodids gelöst werden muß, damit die darin befindliche wirksame

Verunreinigung das Kaliumchlorid zur Kristallolumineszenz veranlassen kann.

Die unteren Grenzen haben dagegen große Fällungswerte, was entweder durch die Annahme einer optimalen Konzentration der wirksamen Verunreinigung, die hier überschritten wird, oder durch die Absorption seitens des freigemachten Jods erklärt werden kann. Die letztere Annahme läßt sich jedoch nicht aufrecht erhalten, wie aus den Versuchen mit den Mischungen von Salzsäure und Kaliumjodid hervorgeht. Die in der Tabelle 6 unter F_2 aufgeführten Fällungswerte sind in Fig. 4 als Kreise eingezeichnet. Sämtliche Mischungen, die rechts oben von dieser Kurve liegen, enthalten somit von vornherein festes Kaliumchlorid, durch dessen Bildung eine gewisse Jodmenge freigemacht wird. Trotzdem zeigen mehrere dieser Mischungen eine sehr starke Aktivität. Nun liegt der Gedanke sehr nahe, daß diese Lösungen, die ja schon in bezug auf Kaliumchlorid gesättigt sind, schon von vornherein aus dem gelösten Kaliumjodid eine gewisse Menge der aktiven Verunreinigung erhalten haben, und diese Vermutung wird dadurch unterstützt, daß die Kurve der Fällungswerte (Kreise auf Fig. 4) als Symmetrieachse der ganzen Figur auftritt, so daß Mischungen, die in bezug auf dieser Achse symmetrisch liegen, gleich aktiv sind. Eine in der unteren linken Hälfte liegende Mischung muß nämlich, um Kaliumchlorid ausfällen zu können, so viele Mol Kaliumjodid auflösen, daß die gesamte Konzentration des Kaliumjodids derjenigen der symmetrisch liegenden Mischung gleichkommt. Nur ist dabei zu bedenken, daß das zu den Mischungen verwendete Präparat von Kaliumjodid ein inaktives war. Zwar lassen sich (siehe weiter unten) auch die inaktiven Präparate schwach aktivieren, müssen also auch etwas von der aktiven Verunreinigung enthalten, aber jedenfalls nicht die gleiche Menge wie die aktiven Präparate. Die gefundene Symmetrie bleibt also ziemlich unverständlich.

Die Hypothese von der durch eine bestimmte Verunreinigung verursachte Kristallolumineszenz wird auch dadurch unterstützt, daß die Fällungsgrenzen bei den optimalen Mischungen überall ziemlich gleich sind, indem sie zwischen 0,98 und 0,70 liegen. Zwar hat auch eine der unteren Grenzmischungen (HCl 0,02, KCl 2,86) den Fällungswert 0,81, eine zweite (HCl 2,0, KBr 1,5) den Wert 0,86 und eine dritte (HCl 1,33, Alkohol 4,35) den Wert 0,77. Sie liegen aber sämtlich in Gebieten, wo die oberen und unteren Grenzen

einander sehr nahe sind und die Wirkungen überall, selbst im Optimum, ziemlich schwach sind.

Die Ergebnisse der zahlreichen Versuche, die für die Festlegung der Grenzen und der optimalen Mischungen notwendig waren, lassen auch einige Schlußfolgerungen zu über den Einfluß der verschiedenenen Bestandteile der Mischungen.

Die unteren Grenzen verlaufen überall so, daß die totale Konzentration des Chlorions zwischen 1,3 und 2 liegt. So viel Chlorion ist also für das Eintreten der Erscheinung notwendig. Der normale Wert — für reine Salzsäure — von 2 wird durch Zusatz von Kaliumchlorid und Kaliumbromid erhalten, wogegen Kaliumjodid und Alkohol eine kleine Erniedrigung hervorbringen. Die optimale Wirkung liegt zwischen 2,75 und 3,75-normales Chlorion.

Für konstante Konzentration des Chlorions ist somit die Änderung der Wasserstoffionkonzentration innerhalb weiter Grenzen ohne Bedeutung. Bei gleichbleibender Salz- oder Alkoholkonzentration nimmt die Wirkung mit steigender Wasserstoffionkonzentration erst zu, dann ab. Nur bei den Mischungen mit Kaliumjodid liegen doppelte Maxima vor, indem die Mischungen längs der Fällungsgrenze nur eine schwache Aktivität aufzeigen.

Das Chlorion läßt sich teilweise durch Jodion ersetzen. Die Konzentration des Kaliumions scheint ohne jede Bedeutung zu sein.

Die Salzsäure läßt sich nicht durch Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure ersetzen.

Beim Zusatz von 1 Vol. 6 n-Salzsäure zu 1 Vol. gesättigter Kaliumjodidlösung kam nur eine sehr schwache Wirkung, obwohl die Bedingungen mit Rücksicht auf Konzentration fast die optimalen sind. Das Kaliumjodid scheint also in fester Form vorliegen zu müssen, um die starke Aktivität auftreten zu lassen.

Die Feuchtigkeit des Präparates spielt eine große Rolle für seine Aktivität. Beim Trocknen über konzentrierte Schwefelsäure während 24 Stunden wird das aktive, lufttrockene Präparat fast vollkommen inaktiviert. Beim Stehen über Wasser (in einer Petrischale) während $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde steigt die Aktivität bis zu einem Maximum, um bei weiterer Wasseraufnahme wieder abzunehmen. In mehreren Versuchsreihen wurde das nach verschiedenen Zeiten aufgenommene oder abgegebene Wasser durch Wägung bestimmt und die Aktivität der einzelnen Portionen danach geprüft.

Tabelle 7.

Über Schwefelsäure. $T = 23^0$.

$t_{Stunden}$	Wasser: 100 gr KJ	
1	÷ 0,12	Die Aktivität nimmt stetig ab.
2	÷ 0,17	
3	÷ 0,14	
4	÷ 0,19	
5	÷ 0,21	

Tabelle 8.

Über Wasser $T = 23^0$.

$t_{Stunden}$	Wasser: 100 gr KJ	
0,25	0,75	Die Aktivität nimmt während 0,5 Stunden zu, scheint aber von hier ab konstant zu bleiben
0,5	1,35	
1	2,36	
1,5	3,68	
2	4,23	
2,5	5,66	

Tabelle 9.

Über Wasser $T = 22^0$.

$t_{Stunden}$	Wasser: 100 gr KJ	Aktivität
1	1,61	sehr stark
2	3,13	„ „
3	5,03	stark
4	8,32	mittelstark
5	8,06	„

Der gleiche Versuch wurde mit einem inaktiven Präparat gemacht (Tabelle 10).

Tabelle 10.

Über Wasser. $T = 22^0$.

$t_{Stunden}$	Wasser: 100 gr KJ	Aktivität
0,25	0,81	fast Null
0,5	1,49	schwach
1	3,10	mittelstark
1,5	4,65	sehr schwach
2	4,50	fast Null
2,5	6,18	Null

Es gelingt also, durch einfaches Anfeuchten das inaktive Präparat zu aktivieren, was wohl nur dadurch zustande kommen kann,

daß er schon von vornherein etwas von der wirksamen Verunreinigung erhält, aber so wenig oder so viel, daß die Aktivität nur unter den günstigsten Bedingungen zum Vorschein kommt.

Auch für das sodann aktivierte Präparat liegt ein deutliches Maximum bei ungefähr 3 n-Salzsäure, und genau dasselbe gilt für das mit Wasserdampf stärker aktivierte, oder durch Trocknen teilweise inaktivierte, aktive Präparat.

Um den dem Maximum an Aktivität entsprechenden Dampfdruck zu ermitteln, wurden abgewogene Proben von Kaliumjodid zunächst während $^3/_4$ Stunden über Wasser hingestellt, dann wieder gewogen und darauf während 24 Stunden über Schwefelsäure verschiedener Konzentration hingestellt, deren Dampfdrucke durch Dichtebestimmung ermittelt wurden (nach Landolt-Börnstein).

Tabelle 11.

Aktives KJ. $T = 25^0$.

gr KJ	Zunahme $^3/_4$ Stunden	Dampfdruck d. H_2SO_4	Zunahme 24 Stunden	Aktivität
1,0567	+ 0,0210	18,4 mm	+ 0,2282	sehr schwach
1,0441	+ 0,0204	14,1 „	− 0,0121	außerordentlich stark
1,0271	+ 0,0195	10,6 „	− 0,0193	stark
1,0283	+ 0,0198	7,1 „	− 0,0204	mittelstark
1,0382	+ 0,0188	2,5 „	− 0,0203	sehr schwach

Tabelle 12.

Inaktives KJ. $T = 24,5^0$.

gr KJ	Zunahme $^3/_4$ Stunden	Dampfdruck d. H_2SO_4	Zunahme 24 Stunden	Aktivität
1,0211	+ 0,0194	17,2 mm	+ 0,1264	Null
1,1423	+ 0,0212	15,8 „	+ 0,0411	fast Null
1,1300	+ 0,0187	14,1 „	− 0,0050	mittelstark
1,0536	+ 0,0213	12,5 „	− 0,0086	fast Null
1,0470	+ 0,0201	10,6 „	− 0,0195	Null

Das Wirkungsmaximum liegt in beiden Fällen so genau wie nur möglich bei dem gleichen Dampfdrucke, der graphisch zu 14,6 mm interpoliert wird.

Beim Stehen des aktiven Kaliumjodids über Mischungen von Alkohol und Wasser wurde das Maximum bei einer Mischung von 5 Vol. 96% Alkohol und 4 Vol. Wasser gefunden. Der Wasser-

dampfdruck dieser Mischung wird bei 25° aus den Messungen von S. Vrevsky (14) zu ca. 15 mm extrapoliert. Die inaktivierende Wirkung des starken Alkohols beruht also teilweise auf seiner Fähigkeit, das Kaliumjodid auszutrocknen. Doch tritt die Inaktivität weit schneller und stärker hervor beim Stehen über Alkohol als über konzentrischer Schwefelsäure, so daß der Alkoholdampf aller Wahrscheinlichkeit nach eine spezielle Wirkung ausübt.

Dieser optimale Dampfdruck ist weit geringer als der Dampfdruck der gesättigten Kaliumjodidlösung, der nach der gleichen Methode (Stehen über Schwefelsäure verschiedener Konzentration) zu 17,5 mm gefunden wurde.

Obgleich sowohl Zunahme wie Abnahme des Feuchtigkeitsgrades ungünstig wirkt, so läßt sich jedoch die Lumineszenz auch noch beim Zusatz von Salzsäure zur wäßrigen Lösung des Kaliumjodids hervorrufen. Verschiedene Mengen Kaliumjodid wurden in je 1 ccm Wasser gelöst und dazu 1 ccm 6n-Salzsäure gesetzt.

Tabelle 13.

KJ	Aktivität
2 gr	schwach
2,5 „	mittelstark
3 „	sehr schwach

2 gr Kaliumjodid wurden in 1 ccm Wasser gelöst und dazu 1 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration gesetzt.

Tabelle 14.

HCl	Aktivität
4 n.	sehr schwach
6 n.	schwach
8 n.	Null

Also auch hier liegt das Maximum der Aktivität bei 3n-Salzsäure und bei einem bestimmten Fällungswert.

Eine Theorie, die sämtliche Beobachtungen umschließt, vermag ich vorläufig nicht zu geben. Das einzige, was sämtlichen Versuchen gemeinsam ist, ist die Ausfällung von Kaliumchlorid in saurer Flüssigkeit. Selbst bei denjenigen Versuchen, wo die totale Menge des Kaliumjodids nicht ausreicht, um aus der totalen zugesetzten Flüssigkeitsmenge eine Fällung von Kaliumchlorid hervor-

zurufen, wird eine solche ganz sicher im ersten Augenblick eintreten, wenn am Boden des Tiegels eine nahezu gesättigte Lösung von Kaliumjodid gebildet wird. Schon nach dem Verlauf von 5 Sekunden fühlt sich dieser Boden sehr kühl an. Besondere Versuche mit schräg gestellten Platten haben denn auch gezeigt, daß die photographische Wirkung tatsächlich nur vom unteren Teil des Tiegels ausstrahlt. Wie schon mehrmals besprochen wurde, deuten auch verschiedene Versuche direkt darauf hin, daß die ganze Erscheinung eine Kristallolumineszenz ist, die nur bei Anwesenheit (oder Abwesenheit) bestimmter Verunreinigungen hervortritt. Die gelegentlich beobachtete grüne Lumineszenz beruht dann wahrscheinlich auf einer zweiten Verunreinigung, die mehr sporadisch auftritt, während die erstgenannte gleichförmig durch die ganze Masse des aktiven (oder des inaktiven) Kaliumjodidpräparates verteilt ist.

Resultate dieser Arbeit.

1. Gewisse Präparate von Zinkoxyd zeigen bei ultravioletter Bestrahlung eine Lumineszenz, deren Intensität langsam bis zu einem Maximum zunimmt und bei Verdunklung momentan verschwindet, wobei aber eine dunkle Abklingungsperiode vorhanden sein muß. Daneben zeigt sich eine sehr schwache und kurzdauernde Phosphoreszenz.

2. Verschiedene Flüssigkeiten zeigen beim Vermischen mit diesem Zinkoxyd ausgesprochene konstitutive Einflüsse auf seine Lumineszenzintensität.

3. Verschiedene andere Stoffe wurden auf Lumineszenz durch ultraviolette Bestrahlung untersucht.

4. Beim Übergießen mit 2—5 n-Salzsäure senden gewisse Präparate von Kaliumjodid eine Lumineszenz aus, die sich photographisch nachweisen läßt.

5. Die Erscheinung dauert nur ca. 1 Sekunde.

6. Die Wellenlänge der Lumineszenzstrahlung liegt bei ca. 313 bis 300 $\mu\mu$.

7. Die Salzsäure läßt sich teilweise durch Kaliumchlorid, -bromid, -jodid oder Äthylalkohol ersetzen. Für sämtliche Mischungen wurden die oberen und unteren Konzentrationsgrenzen, sowie die optimalen Mischungen bestimmt.

8. Durch Aufnahme von Wasserdampf wird das Kaliumjodid zunächst aktiver, um dann wieder schwächer zu wirken. Der optimale Dampfdruck wurde bei 25° zu 14,6 mm bestimmt.

9. Auch die inaktiven Präparate lassen sich durch Aufnahme von Wasserdampf schwach aktivieren.

10) Andererseits wurden die aktiven Präparate durch Trocknen inaktiviert.

11) Die Erscheinung beruht wahrscheinlich auf einer durch bestimmte Verunreinigungen hervorgerufene Kristallolumineszenz durch ausgeschiedenes Kaliumchlorid.

Literatur.

1. „Die Phosphoreszenz der Körper". Nürnberg 1811, I, S. 28.
2. Ann. d. Phys. [3] **54**. 623; **56**. 206. 1895.
3. Ann. d. Phys. [4] **9**. 703. 1902.
4. Vgl. J. Tafel, Ann. d. Phys. [4] **11**. 613. 1903; **14**. 206. 1904.
5. Ann. d. Phys. [4] **13**. 622. 1904.
6. Lehrbuch der Chemie, Bd. II, S. 505 (1824).
7. Bd. **9**. 936. 1864.
8. Der erste Teil dieser Untersuchung ist in „det Kgl. danske Vidensk. Selsk. Mat.-fys. Medd." II. 2 (1920) (englisch) erschienen.
9. Tinkler, Journ. chem. Soc. **91**. 996. 1907.
10. Journ. chem. Soc. **81**. 556. 1902; **83**. 221. 1903.
11. Zeitschr. f. wiss. Phot. **8**. 212, 257. 1910.
12. H. Lehmann, Verh. d. deutsch-physikal. Ges. **12**. Nr. 21. 1910.
13. Zeitschr. f. phys. Chemie **15**. 325. 1894.
14. Journ. russ. phys. chem. Ges. **42**. [1] 1.

Kopenhagen, Dezember 1920.

(Eingegangen am 26. Januar 1921.)

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds im ultravioletten Licht.

Von

Gertrud Kornfeld.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in wäßriger Lösung unter dem Einfluß ultravioletter Strahlung gewann durch eine Untersuchung von Henri und Wurmser[1]) grundsätzliche Bedeutung. Die Verfasser stellen nämlich darin fest, daß die Einsteinsche Äquivalenzforderung bei dieser Reaktion durchaus nicht befriedigt wird, sondern daß durch ein Energiequantum etwa hundert Moleküle zersetzt werden, während andere Arbeiten[2]) die Zersetzungsgeschwindigkeit dabei nur von der absorbierten Lichtmenge abhängig erscheinen lassen.

Die theoretische Bedeutung, die in dem Zusammentreffen dieser beiden Feststellungen liegt, soll sogleich näher erörtert werden; vorher möchte ich nur noch bemerken, daß Herr Professor Bodenstein es war, der mich darauf hinwies und mich veranlaßte, diese Reaktion zum Gegenstand einer Experimentaluntersuchung zu machen. Ich habe diese Untersuchung in seinem Institut ausgeführt und bin Herrn Prof. Bodenstein für seine liebenswürdige Bereitwilligkeit zur Hilfe mit Rat und Tat zu lebhaftem Danke verpflichtet.

In einer Abhandlung, die Bodenstein[3]) 1913 veröffentlicht hat und die zwar nicht auf dem Standpunkt der Einsteinschen Äquivalenzhypothese stand, in ihren Folgerungen aber, soweit sie hier in Betracht kommen, damit übereinstimmte, war bereits darauf hingewiesen worden, daß man zwischen primären und sekundären Lichtreaktionen unterscheiden müsse. Bei einer primären Lichtreaktion wird durch die Energiezufuhr eines Wirkungsquantums ein Molekül zur Reaktion gebracht und der Vorgang ist hiermit beendet; bei der sekundären Lichtreaktion knüpfen sich an diesen ursprünglichen Vorgang noch weitere, die Reaktionsprodukte reagieren ihrerseits und der Gesamtverlauf der Reaktion wird dann durch diese Folge-

[1]) V. Henri und C. Wurmser, C. r. **156.** 1012—1015. 1913.

[2]) V. Henri und R. Wurmser, C. r. **157.** 126—128. 1913; M. Tian, C. r. **151.** 1040—1042. 1910; **156** 1879—1881 1913; Ann. de Phys. [9] **5.** 248—365. 1916; J. H. Mathews u. H. A. Curtis, Journ. of Phys. Chem. **18.** 166—178. 1914.

[3]) Max Bodenstein, Z. ph. Ch. **95.** 329—397. 1913.

reaktionen mit bestimmt, zumeist sogar vorwiegend durch sie bestimmt: es kann dabei der Effekt der primären Reaktion bis zur völligen Auslöschung geschwächt, er kann vervielfacht und er kann schließlich umgewandelt werden — in diesem letzteren Falle sind natürlich die nachweisbaren Reaktionsprodukte nicht mit denen der primären photochemischen Reaktion identisch. — Falls nun die Lichtreaktion rein primärer Natur ist, darf ihre Geschwindigkeit nur von der absorbierten Lichtmenge abhängen, während für eine sekundäre Lichtreaktion mit großer Wahrscheinlichkeit noch die Abhängigkeit von der Konzentration der reagierenden Stoffe in Betracht kommen wird. Daraus ergibt sich, daß man nur Reaktionen, deren Geschwindigkeit bloß von der absorbierten Lichtmenge abhängt, zur direkten Prüfung der Äquivalenzforderung zulassen kann (indirekt können natürlich auch sekundäre Lichtreaktionen dazu dienen, wenn nur die Folgereaktionen genau bekannt sind); der umgekehrte Schluß, daß jede solche Reaktion als Prüfstein für die Äquivalenzforderung gelten kann, ist hingegen nicht streng statthaft, da es nicht sicher, sondern nur wahrscheinlich ist, daß es sich bei einer Reaktion, deren Geschwindigkeit nur von der absorbierten Lichtmenge abhängt, um eine primäre Lichtreaktion handelt.

Die Tatsache nun, daß bei der Photolyse des Wasserstoffsuperoxyds die Geschwindigkeit nur der absorbierten Lichtmenge proportional gefunden, hingegen ein Vielfaches an zersetzten Molekülen auf ein absorbiertes Wirkungsquantum festgestellt worden war, veranlaßte Henri zu dem Schlusse, daß die Einsteinsche Äquivalenztheorie bei exothermen Reaktionen nicht anwendbar sei.

In dieser Fassung würde das aber eine Ungültigkeitserklärung der Äquivalenztheorie überhaupt bedeuten, da nach ihrer Auffassung die Reaktionsfähigkeit des Einzelmoleküls nicht kontinuierlich gesteigert werden kann, sondern nur sprunghaft durch Erhebung in einen andern Quantenzustand, unabhängig davon, ob bei der dann eintretenden Reaktion ein höheres oder niederes Energieniveau erreicht wird. Wohl aber läßt sich denken, daß ein primärer energieliefernder Vorgang weitere Reaktionen im Gefolge haben wird, daß also bei exothermen Prozessen oft eine sekundäre Lichtreaktion vorliegen wird.[1]) Daß dies in dem besondern Fall der Photolyse des

[1]) So ist wohl auch der Ausspruch von Warburg (Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **1918.** 1228—1246), daß exotherme Reaktionen wie die Zersetzung von H_2O_2 sich zur Prüfung des Äquivalentgesetzes in wäßrigen Lösungen weniger eignen dürften, zu verstehen.

Wasserstoffperoxyds zutrift, scheint schon aus der Beeinflußbarkeit dieser Reaktion durch Zusätze[1]) hervorzugehen. Es ist sehr möglich, daß auch die Unstimmigkeit in den Ergebnissen der zuerst erwähnten beiden Arbeiten von Henri und Wurmser (in der ersten wurde als Anzahl der durch ein Energiequantum zersetzten Moleküle etwa 80, in der zweiten 4 gefunden) auf eine Beeinflussung durch irgendeinen Zusatz zurückzuführen ist. Es schien jedenfalls geboten, die Frage nach der Ausnutzung der Lichtenergie und der Ordnung der Reaktion einer neuerlichen experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

II. Die Versuche.

1. Versuche ohne Strahlungsmessung.

a) Allgemeine Richtlinien und Versuchsanordnung.

Zahlreiche Stoffe sind imstande, den Vorgang, und zwar meist hemmend, zu beeinflussen. Dies geht aus den Untersuchungen von Henri und Wurmser, sowie von Mathews und Curtis hervor, welche letzteren besonders eine außerordentlich große Zahl von organischen Substanzen als Verzögerer der Photolyse des Wasserstoffperoxyds festgestellt haben. Ich habe mich auf die prinzipiell möglichst einfachen Fälle beschränkt und als Zusatz nur Säure oder Alkali verwendet, da Hydroxylion und Wasserstoffion ja auch bei der zusatzfreien wäßrigen Lösung des Wasserstoffsuperoxyds eine Rolle spielen müssen. Nach Henri und Wurmser haben auch Mathews und Curtis festgestellt, daß ganz geringe Zusätze von Säure oder Alkali die Zersetzungsgeschwindigkeit bei ultravioletter Strahlung erheblich herabmindern, sowie daß Alkali dabei wesentlich stärker wirkt als Säure gleicher Konzentration, und darauf hingewiesen, daß hier wieder die Lichtreaktion von der Dunkelreaktion grundsätzlich verschieden ist. Denn die freiwillige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds im Dunkeln wird zwar durch Säurezusatz merklich verlangsamt, aber durch Zusatz von Alkali stark beschleunigt. Es sei übrigens hier vorausgeschickt, daß auch meine Versuche das Resultat von Mathews und Curtis bestätigen, während Tian[2]) nur eine sehr schwache und von der Konzentration der Säure fast unabhängige Verzögerung und eine starke Erhöhung der Ge-

[1]) V. Henri und R. Wurmser, C. r. 157. 284—287. 1913; C. H. Mathews und H. A. Curtis, Journ. Phys. Chem. 18. 166—178. 521—537. 1914; M. Tian, Ann. de Phys. [9] 5. 248—365. 1916.

[2]) A. a. O. 286.

schwindigkeit der Lichtreaktion durch Alkali findet. Eine Erklärung für diese abweichende Beobachtung von Tian zu finden, ist mir nicht gelungen, wohl aber möchte ich grundsätzliche Bedenken gegen jene seiner Versuche geltend machen, aus denen die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der absorbierten Lichtmenge geschlossen wurde. Er findet in weitem Konzentrationsbereich die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration proportional; bei Konzentrationen von 1 g im Liter aufwärts bleibt die Proportionalität aber nicht gewahrt, sondern die Geschwindigkeit bleibt mit steigender Konzentration immer stärker hinter der Konzentration zurück. Dies erklärt Tian richtig durch die stärkere Absorption des Lichts in konzentrierter Lösung, wodurch die Absorption der Konzentration nicht mehr proportional sei, nimmt aber ohne weiteres an, daß bei Konzentrationen von 1 g im Liter und darunter die Proportionalität von Absorption und Konzentration schon völlig besteht. Dies aber scheint doch zweifelhaft: als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe und zwischen ihr und der bestrahlten Lösung war nichts als eine 75 cm lange Luftschicht, die die Strahlen des äußersten Ultraviolett zurückhalten sollte. Die Schichtdicke der verwendeten Lösung ergibt sich aus einer Äußerung von Tian[1]), 10 g im Liter entsprächen einer „Dichte“ von 4 mg im qcm, zu **0,4 cm**. Andererseits geht aus den Messungen von Henri und Wurmser[2]) hervor, daß eine 0,037 normale Lösung, die also 1,26 g im Liter enthält, in einer Schichtdicke von **0,2 cm**

92% der auffallenden Strahlung von 214 $\mu\mu$,
80 „ „ „ „ „ 227 „
41 „ „ „ „ „ 247 „ und noch
24 „ „ „ „ „ 257 „

absorbiert. Daraus folgt doch, daß bei den Versuchen von Tian auch bei den Konzentrationen unter 1 g im Liter die Proportionalität der Lichtabsorption mit der Konzentration nicht zutrifft. Wenn in diesem Gebiet also die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration proportional gefunden wurde, so bedeutet das, daß sie hier nicht nur von der absorbierten Lichtmenge, sondern auch von der Konzentration abhängig ist, also mit zunehmender Verdünnung sinkt.

Um bei meinen Versuchen Proportionalität der Absorption mit der Konzentration voraussetzen zu können, habe ich nur den lang-

[1]) a. a. O. S. 281.

[2]) C. r. **156**. 1013.

welligen Teil des Ultraviolett benützt und die kürzeren Wellen durch eine Uviolglasplatte absorbieren lassen. Dann war für die ganz verdünnten Lösungen diese Voraussetzung berechtigt, wie aus den späteren Absorptionsmessungen und aus dem Vergleich mit den Versuchen bei genauer Strahlungsmessung hervorging. Bei den Versuchen von Mathews und Curtis mag diese Voraussetzung auch für konzentriertere Lösungen gelten, da dort die dreifache Uviolglasschicht eine noch bessere Gewähr bietet, daß das zur Verwendung kommende Licht nur die längsten Wellen des Ultraviolett enthält. Da genauere Angaben, vor allem über die Dicke der durchstrahlten Schicht[1]), fehlen, kann man aber bei ihren Versuchen über diese qualitative Betrachtung nicht hinausgehen.

Die aus den obigen Überlegungen sich ergebenden Erfordernisse für die zur Orientierung nötigen Versuche ohne Strahlungsmessung waren bei einfacher Versuchsanordnung zu erreichen. In einem Zinkkasten brannte eine Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus mit vertikal nach oben gerichtetem Leuchtrohr, so daß dessen abgeflachtes Ende ungefähr im Brennpunkt eines Quarzkondensors stand, der in der Decke des Kastens angebracht war. Außerdem war die Decke noch durch einen Schornstein unterbrochen, dem ein Loch im Boden des Kastens entsprach und dessen Zug durch den in ihm angebrachten Vorschaltwiderstand vermehrt wurde. Dadurch war für genügenden Luftzutritt gesorgt, so daß die Lampe bei einer Klemmenspannung zwischen 65 und 70 Volt und einer Stromstärke zwischen 3 und 3,5 Amp. während eines Versuchs mit ziemlich befriedigender Konstanz brannte. Völlige Genauigkeit war ohne Messung der auffallenden Strahlung schon deshalb nicht zu erzielen, weil die Stellung der Lampe nicht stets ganz die gleiche war und weil bei zeitlich weit auseinander liegenden Versuchen die inzwischen fortschreitende leichte Trübung des Leuchtrohrs doch eine Rolle spielt. Glücklicherweise war die Trübung bei dieser Lampe nicht beträchtlich; viel stärker trat sie bei der großen Lampe auf (Klemmenspannung 250 Volt), mit der die späteren Versuche bei gleichzeitiger Strahlungsmessung angestellt wurden; dort konnte auch festgestellt werden, daß die Energie allmählich auf die Hälfte fast ihres ursprünglichen Wertes herabgemindert worden war.

Aus dem Quarzkondensor trat das leicht konvergente Strahlenbündel durch eine darüber liegende 3 mm dicke Uviolglasplatte in

[1]) Journ. of Phys. Chem. 18. 168.

eine fast kreisrunde Büchse aus Quarzglas ein, die in einer Entfernung von wenigen Zentimetern darüber befestigt war. Sie war mit der zu belichtenden Lösung gefüllt und zwar faßte sie rund 15 cm^3 davon; da ihr Durchmesser etwa 5 cm betrug, maß ihre Höhe im Innern demnach ungefähr 0,75 cm. Durch kapillare Zuführungen an den Seiten konnte sie wie eine Pipette gefüllt und entleert werden, die obere Wand war in der Mitte durch eine Art Flaschenhals unter-

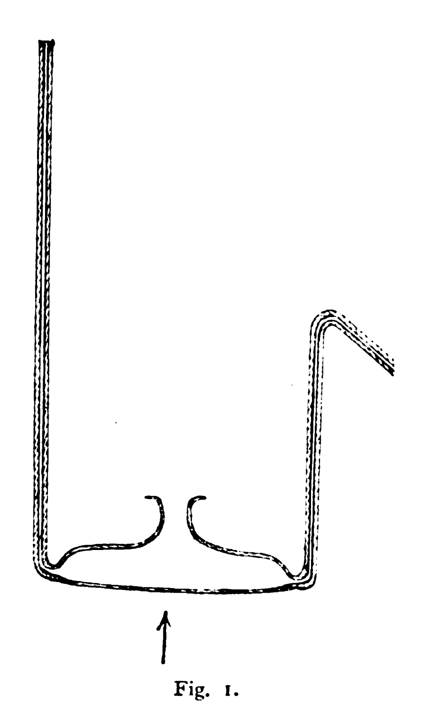


Fig. 1.

brochen, der die Gasblasen während der Belichtung entweichen ließ und durch einen paraffinierten Korkstopfen verschlossen werden konnte. Figur 1 gibt den Längsschnitt des Gefäßes wieder, wobei der Pfeil die Richtung der Lichtstrahlen bezeichnet.

b) Ausführung und Ergebnisse.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds vor und nach der Belichtung mit n/10 Kaliumpermanganatlösung titriert wurde.[1]) Nach einer Belichtungs-

[1]) Das Quarzgefäß wurde stets bis zu einer bestimmten Marke im Hals gefüllt und nach dem Belichten ein aliquoter Teil mit Permanganat titriert.

zeit von fünfzehn Minuten waren in der Regel etwa 20 % des ursprünglichen Gehalts verschwunden und diese Belichtungszeit wurde bei zusatzlosen Lösungen immer angewandt und als Zeiteinheit bei der Berechnung eingesetzt. Im Dunkeln war unter diesen Verhältnissen eine Abnahme auch nach Stunden noch nicht zu bemerken, obzwar die Lösung in Glasgefäßen aufbewahrt wurde. Auch verhielt sich eine solche Lösung beim Belichten in ganz der gleichen Weise wie vor der Aufbewahrung. Dabei waren die Versuche stets reproduzierbar, obzwar das destillierte Wasser in seiner Reinheit gewiß variierte; es wurde deshalb auch davon abgesehen, eigens destilliertes Wasser zu den Messungen zu verwenden. Ohne Einfluß auf das Ergebnis waren ferner Paraffinstückchen, die in der Lösung schwammen, und bei zusatzlosen Lösungen auch Zinnspäne. Gleich war auch das Verhalten einer Lösung, die durch direktes Verdünnen hergestellt war, mit einer andern, die aus einer konzentrierteren Lösung durch Belichtung bis zu dieser Verdünnung gebracht worden war. Das Wasserstoffsuperoxyd war von Merck bezogen und zwar Perhydrol pro analysi, doch zeigte sich ein Unterschied zwischen den verschiedenen Sendungen; davon wird noch weiter unten berichtet werden.

Wesentlich für die Erleichterung der Versuchsanordnung — besonders bei den späteren Versuchen mit Strahlungsmessung — war die geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Tian[1]) hat den Temperaturkoeffizienten der Reaktion im Intervall von 10—30° sehr genau bestimmt und ihn für 10° zu **1,15** $\pm$ **0,03** gefunden. Mathews und Curtis hatten ihn im Intervall zwischen 21 und 35,5° zu **1,45** gefunden, allerdings, ohne auf die Dunkelreaktion dabei Bedacht zu nehmen. Einige orientierende Versuche in dieser Richtung wurden auch von uns unternommen, wobei die oben angegebene Versuchsanordnung dahin geändert wurde, daß die Uviolglasplatte in den Boden einer Zinkblechküvette eingelassen war, die mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllt war und in der das Quarzgefäß, mit der Öffnung des Halses über der Wasseroberfläche, befestigt war. Die Temperatur wurde zu Beginn, in der Mitte und zu Ende des Versuchs abgelesen: das Mittel aus dem Anfangs- und Endwert stimmte mit dem zweiten Wert gut überein. Der Temperaturkoeffizient ergab sich aus Versuchen bei 21,4. 25,9, 31,1 und 34,3° zu **1,32**; doch ist dieser Wert

[1]) Ann. de Phys. a. a. O.

durch die schon erwähnten Mängel der Versuchsbedingungen mit einiger Unsicherheit behaftet.

Eine größere Anzahl von Versuchen wurde mit Wasserstoffsuperoxyd von verschiedener Konzentration teils mit und teils ohne Zusatz von Schwefelsäure ausgeführt und auch deren Konzentration wieder variiert. Die Ergebnisse wurden in die integrierte Gleichung für die Reaktion erster Ordnung eingesetzt, wobei, wie schon erwähnt, als Zeiteinheit eine Viertelstunde gewählt wurde. Die Werte für k[1]), die sich daraus ergaben, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Werte von k für verschiedene Konzentrationen von H_2O_2 und H_2SO_4.

Normalität an H_2O_2 ↓ / Normalität an $\frac{H_2SO_4}{2}$ →	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-8}	10^{-3}	10^{-2}
0,50	0,156	—	0,089	0,041	0,029	0,023
0,40	0,172	0,117	—	0,037	0,038	0,022
0,30	0,173	—	—	0,040	0,037	0,021
0,25	0,173	—	—	0,040	0,043	0,023
0,20	0,191	0,116	0,086	0,041	0,040	0,024
0,15	0,184	—	—	0,040	0,038	0,022
0,10	0,182	—	—	0,043	0,044	0,025
0,05	0,176	—	—	0,046	—	0,024
0,04	0,162	0,110	—	0,051	0,046	0,024
0,03	0,147	—	0,097	0,039	0,045	0,018
0,02	0,138	0,099	0,090	0,028	0,033	0,022
0,01	0,119	—	—	0,022	—	0,022

Die Normalität der Schwefelsäure bezieht sich auf $\frac{H_2SO_4}{2}$, die des Wasserstoffsuperoxyds auf H_2O_2. Die Angaben über die Schwefelsäurekonzentration bedeuten auch die Konzentration an Wasserstoffion, da in dieser Verdünnung die Schwefelsäure als vollkommen dissoziiert anzusehen ist. Ohne Zusatz von Säure dürfte $[H^{\cdot}] = 10^{-6}$ sein, da nach der Angabe von Joyner[2]) bei 25° die Dissoziationskonstante des Hydroperoxyds als einbasische Säure $2{,}4 \cdot 10^{-12}$ beträgt. — Aus der Tabelle folgt, daß bei dieser Versuchsanordnung die Reaktionsgleichung erster Ordnung gut anwendbar ist, daß also im Falle der Proportionalität der Absorption mit der Konzentration

---

[1]) $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$.

[2]) Z. anorg. Ch. **77**. 103—105. 1912.

in groben Umrissen auch die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Absorption besteht, doch ist bei starker Verdünnung eine Abnahme der Konstanten unverkennbar mit Ausnahme der an Säure n/100 Lösung; die leichte Abnahme der Konstanten am anderen Ende der Reihe, also in konzentrierteren Lösungen, läßt sich wohl dadurch erklären, daß die Absorption hier der Konzentration nicht mehr proportional, sondern geringer ist.

Ein Versuch mit einer etwa 0,06-n. Hydroperoxydlösung, die durch Zusatz von NaOH n/1000 alkalisch gemacht worden war, bestätigte das Resultat von Henri und Wurmser, sowie Mathews und Curtis: die Geschwindigkeit wurde stark vermindert, stärker als in n/100 Säure, die Konstante k ergab sich zu **0,010**. Zu weiteren Versuchen mußte aber, da das bisher verwendete Präparat nun völlig verbraucht war, eine neue Sendung in Angriff genommen werden und das neue Präparat wurde zunächst ohne irgendwelchen Zusatz untersucht. Da zeigte es sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit kleiner war, als bei dem früheren, und zwar war k jetzt in einer etwa 0,05-n. Lösung **0,115**. Ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, daß bei dem früheren Präparat dieser Wert in einer Lösung von n/100000 Säure erreicht wurde. Der Verdacht lag nahe, daß das Präparat durch Spuren von Säure verunreinigt war; war dies richtig, so war es für die geplanten Versuche dennoch brauchbar, da die Messungen ohnehin vorwiegend bei definierter Säurekonzentration vorgenommen werden sollten. War die Lösung tatsächlich n/100000 sauer, so durfte durch einen Zusatz von Schwefelsäure im Verhältnis eines Äquivalents zu 100000 Litern Lösung die Größenordnung des Säuregrads und demnach auch die Reaktionsgeschwindigkeit keine Änderung erleiden. Tatsächlich ergab eine solche Lösung die Konstante $k = \mathbf{0{,}117}$. Es mußten ferner geringe Spuren von Alkali die Geschwindigkeit erhöhen und auch dies bestätigte sich. In einer 0,05-n. H_2O_2-Lösung, die in bezug auf NaOH $0{,}3 \cdot 10^{-5}$ normal gemacht worden war, wurde die Konstante $k = \mathbf{0{,}133}$. Bei stärkerem Alkalizusatz wurde sie dann wieder dem Wert ohne Zusatz gleich und blieb auch noch so bei einer Alkalikonzentration von 10^{-4}. Weiterer Alkalizusatz aber bewirkte eine sehr starke Verminderung — zahlreiche Versuche mit einer Alkalikonzentration von 10^{-3} gaben Werte zwischen **0,010** und **0,004**. Die großen Schwankungen sind wohl auf den Kohlensäuregehalt der Luft zurückzuführen — die Belichtungszeit wurde hier der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit wegen auf eine Stunde ausgedehnt. Es wurde später auch noch

ein Versuch mit einer Lösung gemacht, die an Na_2CO_3 0,0238 normal war und nach Shields[1]) einer OH'-Konzentration von $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ entsprechen sollte — doch wurde die Reaktionsgeschwindigkeit hier nur auf die Hälfte des Wertes herabgedrückt, den sie in einer zusatzlosen Lösung hatte.

c) Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Qualitativer Art und deshalb auch an dieser Stelle zu erwähnen sind noch die Versuche, die der Ermittlung der Reaktionsprodukte dienen sollten. Ich habe sie unternommen, als ich mich um ein Bild des Vorgangs mühte, das mit den Ergebnissen der quantitativen Messungen übereinstimmen sollte. Da schien es mir nicht unmöglich, daß auch das Wasser an der Reaktion beteiligt sei; es wäre dann mittels Sensibilisierung durch Wasserstoffsuperoxyd die Zersetzung des Wassers bereiits im Bereich von 300 $\mu\mu$ in die Wege geleitet, die sonst nur Strahlen von weniger als 200 $\mu\mu$ Wellenlänge bewirken. Diese Vermutung konnte aber leicht an der Erfahrung geprüft werden: es handelte sich nur um die Feststellung, welche Gase bei der Reaktion entwickelt werden. In der Literatur fand ich nichts darüber angegeben — es war stillschweigend angenommen worden, daß die Photolyse des Wasserstoffsuperoxyds in gleicher Weise verlaufe wie die thermische Zersetzung und neben Sauerstoff nur Wasser dabei entstehe; so mußte der Versuch entscheiden.

In einem Quarzglaszylinder von 6 cm Durchmesser und 10 cm Länge, der mit planparallelen Platten verschlossen war, wurde eine wäßrige Lösung von Hydroperoxyd dem intensiven, durch die Uviolplatte vom kurzwelligen Teil der ultravioletten Strahlung befreiten Licht einer Quarz-Quecksilberlampe ausgesetzt. Die entwickelten Gase wurden in einem Glasgefäß von etwa 40 ccm Rauminhalt, in dem ein Platindraht elektrisch zum Glühen gebracht werden konnte, über Quecksilber aufgefangen; eine Druckmessung vor und nach dem Glühen des Drahts sollte die etwaige Anwesenheit von Wasserstoff neben Sauerstoff erkennen lassen. Zwei Versuche, bei denen das Gefäß einmal bis zu einer halben, das zweitemal bis etwas über eine Atmosphäre mit den bei der Belichtung entwickelten Gasen gefüllt worden war, ergaben nicht nur keine Druckabnahme nach dem Glühen, sondern eine leichte Druckzunahme, die sich noch verzögert fortsetzte. Sie dürfte durch Zersetzuug mitgenommener

[1]) Z. ph. Ch. **12**. 175. 1893.

Spritzer der Peroxydlösung verursacht worden sein, denn die Annahme, daß bei der Belichtung gebildetes Ozon die Ursache sei, wurde durch den Versuch widerlegt, da weder neutrale Jodkaliumlösung noch ein blankes Silberblech mit dem entwickelten Gas die Ozonreaktion zeigten.

Der Versuch ergab jedenfalls, daß bei Zersetzung wäßriger Lösungen von Hydroperoxyd im ultravioletten Licht kein Wasserstoff entwickelt wird.

2. Absorptionsmessungen.

a) Versuchsanordnung.

Es war wesentlich, den genauen Betrag der Absorption kennen zu lernen, den die verwendete Strahlenart in der Lösung erleidet; da die quantitativen Messungen [1]) von Henri und Wurmser sich nach der Seite der längeren Wellen nur bis 298 $\mu\mu$ erstrecken und die Untersuchungen von Rosanow [2]) und Tian [3]), die mir überdies im Original nicht zugänglich waren, nur die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in weitem Konzentrationsbereich und über das ganze Gebiet der ultravioletten Strahlung feststellen, mußte ich die nötigen Daten selbst ermitteln.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, die mit einer Klemmenspannung von 250 Volt etwa und einer Stromstärke von ungefähr 3 Ampere brannte; beide Größen wurden an Präzisionsinstrumenten von Hartmann & Braun genau kontrolliert; um die kleinen Schwankungen während des Versuchs möglichst zu vermeiden, war eine Drosselspule in den Stromkreis eingeschaltet. Die Lampe brannte in dem schon früher erwähnten Zinkkasten, aber mit horizontal gerichtetem Leuchtrohr; senkrecht dazu, aber ebenfalls in horizontaler Richtung, ragte das Kollimatorrohr eines Spektralapparats in den Kasten, so daß der Spalt (der 6 cm lang und 2,5 mm breit war) zum Leuchtrohr in einer Entfernung von etwa 2 mm parallel stand. [4]) Der Spektralapparat bestand aus

[1]) a. a. O.

[2]) N. Rosanow, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44.** 1146—52. 1912; [C 1912 II, 1332].

[3]) M. Tian, Ann. de la Faculté des Sciences di Marseille, XXII [IV], 221.

[4]) Der Spalt war, nach dem Beispiel von Boll leicht gekrümmt, um die sphärische Aberration zu kompensieren und ein annähernd gerades Spaltbild zu erzeugen.

einem Metallkasten, in den 2 Quarzlinsen von 6 cm Durchmesser und 34 cm Brennweite und zwei Quarzprismen, deren brechende Winkel 59° und 60° rund betrugen, eingebaut waren. Durch das horizontale Kollimatorrohr, das durch eine Bleischlange gekühlt wurde, gelangte das Licht zur ersten Linse, wurde dort parallel gerichtet, durch die beiden Prismen spektral zerlegt, fast um einen rechten Winkel nach unten abgelenkt und durch die zweite Linse wieder konvergent gemacht. Die beiden Prismen waren, jedes für sich, von außen durch Schrauben verstellbar, bei gleichzeitiger Mitbewegung eines Zeigers längs einer geeichten Skala, so daß für jede Wellenlänge auf das Minimum der Ablenkung eingestellt werden konnte. Auch die zweite Linse war ebenso verstellbar, so daß sie stets normal zur Strahlenrichtung stand. Außerdem war der ganze Kasten samt dem daran geschraubten Kollimatorrohr um eine horizontale Achse drehbar, die parallel mit der Richtung des Leuchtrohrs der Lampe gedacht werden muß, so daß das Licht der jeweils gewünschten Frequenz stets genau vertikal nach unten fiel. (Natürlich mußte dann auch die Höhenlage der Lampe entsprechend geändert werden.) Etwa 10 cm unter dem Spektralapparat traf das Licht auf den Deckel eines Holzkastens, der innen geschwärzt und außen völlig mit Metallpapier belegt war. Der Deckel selbst war herausziehbar und diente als Blende, während der Boden des Kastens einen 6 cm langen und in der Breite verstellbaren Spalt trug; da die Dispersion groß war und die einzelnen Liniengruppen auf dem Fluoreszenzschirm deutlich voneinander getrennt erschienen, konnte der Spalt ziemlich breit (4 mm) eingestellt werden. Der Kasten selbst war an einem Stativ befestigt und in der Höhe verstellbar, um den Spalt jedesmal in den Brennpunkt, der der betreffenden Wellenlänge entsprach, bringen zu können. Unmittelbar unter diesem Kasten war ein zweiter von ungefähr gleichen Dimensionen befestigt, der ebenfalls in seinem Innern geschwärzt und außen mit Metallpapier belegt war. In halber Höhe etwa war innen ein Brettchen angebracht, auf dem die Thermosäule stand und darauf das Absorptionsgefäß. Dieses war ein oben offener Hohlzylinder, von 10 cm Höhe und einem Durchmesser von 6,6 cm mit darangelötetem Boden, beides aus Messing, innen verzinnt und überdies noch paraffiniert. Der Boden war in der Mitte in einer Länge von 6,2 cm durch einen 1,8 cm breiten Schlitz unterbrochen, auf dem von unten durch einen Metallrahmen mit Gummidichtung eine 1,7 mm dicke Quarzplatte aufgeschraubt war.

Das Gefäß wurde so gestellt, daß der Schlitz dem Spalt parallel stand. Durch nach außen führende Glasrohre konnte das Gefäß schnell mit Peroxydlösung oder Wasser gefüllt und durch Saugen wieder davon befreit werden. Die Thermosäule war im wesentlichen nach Angaben von Gerlach[1]) und in Anlehnung an die Anleitung von Paschen[2]) hergestellt. Die zu belichtenden Lötstellen empfingen die Energie durch Konvektion und Strahlung von einem in 0,5 mm Entfernung isoliert darüber gespannten Meßstreifen aus platiniertem Manganinblech; bei der Eichung wurde letzterem die Energie auf elektrischem Wege zugeführt. Die Maße der Thermosäule unterschieden sich von den bei Gerlach angegebenen, da eine größere Fläche bestrahlt werden sollte. Die mittleren Lötstellen von 80 Elementen (Eisenkonstantan von 0,2 mm Drahtstärke) waren über eine Fläche von 14×60 mm verteilt, die Dicke des Manganinstreifens betrug 12 μ. Der Spalt im äußeren Gehäuse, das aus Kupferplatten von 7 mm Wandstärke bestand und das außen eine Höhe von 22 mm, eine Länge von 100 und eine Breite von 80 mm maß, betrug in der Länge 60 mm und in der Breite 14 mm. Es waren außer den Drähten zur Stromzuführung noch zwei Zuleitungen genau an den Enden des Meßstreifens angebracht, die zur Messung der Spannung und damit des Widerstands dienten. Bei den späteren Messungen fand ich seinen Widerstand zu 0,342 Ω bei Stromstärken zwischen 0,1 und 0,01 Amp. Zwei weitere Drähte gehörten zur Thermosäule im engeren Sinn und führten zu einem Spiegelgalvanometer von Hartmann und Braun, dessen Ausschläge mit Fernrohr und Skala abgelesen wurden. Es hatte einen Widerstand von 100 Ω und zeigte den günstigsten Ausschlag, also die größte Empfindlichkeit bei möglichster Aperiodizität, wenn es durch einen Widerstand von 200 Ω kurzgeschlossen war; dann war in allen Fällen nach 80 Sekunden der endgültige Ausschlag erreicht. Die beiden Drähte, die die Spannung an den Enden des Meßstreifens messen sollten, führten zu einem Präzisionsmillivoltmeter von Siemens & Halske, das einen Widerstand von 516 Ω und einen Meßbereich von 18 Millivolt hatte; durch Vorschaltung eines konstanten Widerstands von 500 Ω wurde der Meßbereich fast auf das Doppelte erhöht. Im Stromkreis des Heizstroms endlich war ein

[1]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **38**. 1—29. 1912.

[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **33**. 736. 1910.

Präzisionsamperemeter von Siemens & Halske eingeschaltet und so gestöpselt, daß ein Teilstrich 0,001 Amp. betrug.

b) Ausführung der Versuche.

Für die Ausführung der Absorptionsmessungen war die Eichung der Thermosäule notwendig, d. h. die Bestätigung, daß der Galvanometerausschlag der Energie proportional war.

Da der Nullpunkt des Ausschlags fast niemals feststand, sondern stets langsam wanderte, wurden alle Versuche in der Weise ausgeführt, daß die Beobachtung der bestrahlten Thermosäule zwischen zwei Beobachtungen ohne Bestrahlung eingeschaltet wurde, wobei zwischen den einzelnen Beobachtungen immer 80 Sekunden lagen. Die beiden Werte für die unbestrahlte Säule differierten meist um 0,2 bis 0,4 Skalenteile. Aus Tabelle 2, in der die Er-

Tabelle 2.

Stromstärke in Milliamp.	Spannung in Millivolt	Daraus berechneter Widerstand in Ohm	Energie in $\frac{\text{Erg}}{\text{sec}} \cdot 10^{-3}$	Ausschlag des Galvanometers
100,9	34,4	0,341	34,7	25,80
95	32,6	0,343	30,9	23,03
90	30,9	0,343	27,8	20,77
85	29,1	0,342	24,8	18,55
80	27,4	0,342	21,9	16,52
75	25,6	0,341	19,2	14,44
70	23,9	0,341	16,7	12,77
60	20,6	0,343	12,4	9,48
50	17,12	0,342	8,56	6,60
40	13,70	0,342	5,48	4,30
30	10,35	0,345	3,10	2,48
25	8,63	0,345	2,16	1,78
20	6,81	0,341	1,36	1,23
16	5,46	0,341	0,87	0,73

gebnisse der elektrischen Eichung verzeichnet sind, folgt, daß der Ausschlag tatsächlich der Energie proportional war — die graphische Darstellung ergibt eine Gerade.

Die Absorptionsmessungen wurden zunächst bei 360 $\mu\mu$ begonnen, doch war die Absorption hier zu schwach und die eigentlichen Messungen wurden im Gebiet von 305 bis 316 $\mu\mu$ angestellt, dessen stärkste Intensität nach Plotnikow[1]) bei 311 $\mu\mu$ liegt.

[1]) Photochem. Versuchstechnik, S. 16 (Leipzig 1912).

Der Gang der Versuche war nun folgender: das Absorptionsgefäß wurde mit Wasser gefüllt[1]) und hierauf auf Einstellung des Temperaturgleichgewichts gewartet; nach 15 Minuten war die Thermosäule meist wieder zur Ruhe gebracht; dann wurde der Ausschlag in der oben angegebenen Weise gemessen, wobei Spannung und Stromstärke der Lampe genau notiert wurden; hierauf wurde das Wasser abgehebert und 100 ccm der Lösung eingefüllt; abermals wurde nach erfolgtem Temperaturausgleich der Ausschlag gemessen und die Lampe dabei beobachtet, dann wurden weitere 100 ccm der Lösung eingefüllt und nach entsprechender Pause wieder abgelesen; schließlich wurde die Lösung abgehebert, das Gefäß mit Wasser gut durchgespült und wiederum der Ausschlag bei Wasserfüllung gemessen. Da, wie schon erwähnt, die Absorption dieser Strahlen im Wasser gleich Null ist, und auch die Reflexion an der Quarzplatte hier nicht in Betracht kommt, da sie hier erst in zweiter Ordnung als Korrektur auftritt, konnte man den Ausschlag bei Wasserfüllung als dem auffallenden Licht proportional ansehen; doch mußte man, um diesen Wert mit dem bei Absorption durch eine Lösung erreichten vergleichen zu können, ihn gemäß dem Verhältnis der Lampenenergie bei beiden Versuchen abändern.[2]) Diese Größe ist in Tabelle 3 mit J_0 bezeichnet; da es sich nur um die Beziehung zwischen auffallender und durchgelassener Energie (die mit J bezeichnet ist) handelt, braucht man nicht die absoluten Energiewerte einzusetzen, sondern kann direkt die ihnen proportionale Teilstrichanzahl der Fernrohrskala benutzen. α ist die Konstante des Beerschen Gesetzes, wenn es in der Form

$$\log \frac{J_0}{J} = \alpha h c$$

gegeben ist, wobei c die Konzentration der Lösung an H_2O_2 und h ihre Höhe in Zentimeter bedeutet. In Tabelle 3 sind die Werte für α ersichtlich, die sich bei Messungen im Bereich von 0,5 n bis zu 0,025 n Lösungen ergaben. Sie stimmen befriedigend überein und auch der Zusatz von Schwefelsäure und Natronlauge in den angewandten Konzentrationen läßt die Absorption unbeeinflußt. Aus

---

[1]) Das Wasser absorbiert diese Strahlenarten gar nicht und tatsächlich war die Höhe der Wassersäule für den Ausschlag gleichgültig.

[2]) Die Annahme, daß die Intensitätsänderung des gemessenen Spektralbereichs der Intensitätsänderung der gesamten Lampenenergie proportional zu setzen ist, ist bei diesen kleinen Schwankungen durchaus zulässig.

Tabelle 3.

Höhe in cm	Konzentration an H_2O_2	Konzentration an Zusätzen	J_0 vorher	J_0 nachher	J_0 im Mittel	J	α
3,08	0,490 n	—	13,39	13,10	13,25	3,12	$0{,}41_6$
6,02	0,490 n	—	13,50	13,21	13,36	0,95	$0{,}39_0$
3,08	0,240 n	—	12,84	12,91	12,87	6,10	$0{,}44_0$
6,02	0,240 n	—	13,15	13,22	13,19	3,15	$0{,}43_1$
3,08	0,123 n	—	13,27	13,12	13,19	9,15	$0{,}41_8$
6,02	0,123 n	—	13,17	13,01	13,09	6,60	$0{,}40_1$
3,08	0,049 n	—	12,96	13,00	12,98	11,25	$0{,}41_1$
6,02	0,049 n	—	12,74	12,80	12,77	9,87	$0{,}37_9$
3,08	0,0247 n	—	13,08	13,01	13,04	12,00	$0{,}47_6$
6,02	0,0247 n	—	12,93	12,84	12,88	11,20	$0{,}40_8$
3,08	0,253 n	n/100 $\frac{H_2SO_4}{2}$	12,87	12,96	12,91	5,92	$0{,}43_4$
6,02	0,253 n	n/100 $\frac{H_2SO_4}{2}$	12,79	12,88	12,83	3,00	$0{,}41_4$
3,08	0,275 n	2 n/1000 NaOH	12,88	12,79	12,83	5,67	$0{,}42_6$
6,02	0,275 n	2 n/1000 NaOH	12,93	12,84	12,88	2,22	$0{,}46_9$

all diesen Werten ergibt sich α im Mittel zu **0,422**, wobei die größte Abweichung nach der einen Seite 13% und nach der andern Seite 10% beträgt.

3. Gleichzeitige Messungen von Reaktionsgeschwindigkeit und Strahlung.

a) Versuchsanordnung.

Die Apparatur war im wesentlichen die gleiche wie im vorigen Abschnitt, nur trat an Stelle des Kastens mit Absorptionsgefäß und Thermosäule ein andrer, der außer der Thermosäule das Reaktionsgefäß barg. Dieses war ein Block aus massivem Zinn von den gleichen Dimensionen wie das Gehäuse der Thermosäule. In der Mitte war dieser Block durchbrochen und zwar in einer Länge von 6 cm und einer Breite von 1 cm; dieser Hohlraum, der innen noch mit Paraffin überzogen und von unten her durch eine 2 mm dicke Quarzplatte verschlossen war, bildete die eigentliche Reaktionsküvette. Für die Rührvorrichtung waren an ihren Längsseiten Rinnen im Block angebracht, in denen zwei dünne, durch ein Querstück miteinander verbundene Quarzstangen liefen, die durch einen Schlitz in der Rückwand des Kastens herausragten und mit dem Pendel eines großen Uhrwerks in Verbindung gesetzt werden konnten. In der Mitte der kleinen Querstange war eine kleine

Schaufel aus Quarz vertikal nach unten angeschmolzen, die nicht ganz so breit war wie die Küvette und fast ihren Boden berührte. Mit dieser Vorrichtung wurde die Lösung während des Versuchs stetig durchgemischt. — Reaktionsgefäß und Thermosäule waren auf Eisenrahmen gleicher Dimension montiert und liefen auf Schienen, die in dem Kasten so angebracht waren, daß die Küvette genau über dem Spalt der Thermosäule stand. Doch konnten Gefäß und Thermosäule auch die Plätze miteinander vertauschen. Da die Thermosäule an dem oberen Platz sich als zu ungeschützt gegen störende Strahlung erwies, wurde sie für alle Messungen mit einer 1,7 mm dicken Quarzplatte bedeckt.

b) Ausführung und Ergebnisse.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah wie bei den früheren Versuchen durch Titration mit $KMnO_4$-Lösung und zwar diesmal meist mit n/50-Lösung. Es wurden 8,014 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung in die Küvette gefüllt (die Höhe der Schicht betrug dann 13,25 mm) und, je nach der Konzentration, 1, 2 oder 5 ccm vor und nach der Belichtung titriert. Die Änderung war bei der schwachen Intensität des spektral zerlegten Lichtes natürlich viel geringer als bei den qualitativen Versuchen, es wurde deshalb meist eine Stunde lang belichtet und dann betrug die Abnahme im günstigsten Falle etwa 8 %; ein Spritzen infolge heftiger Gasentwicklung war hier demnach ausgeschlossen, wohl aber kam durch die langen Belichtungszeiten die Verdunstung in Betracht, da ja nicht die ganze Lösung, sondern ein bestimmter Teil titriert wurde; in einer Stunde betrug die Gewichtsabnahme infolge Wasserverdunstung etwa 0,13 g und für die meisten Fälle genügte es, diesen Mittelwert, der durch gelegentliche Stichproben kontrolliert wurde, als Korrektur einzuführen; in den Fällen aber, wo die Geschwindigkeit der Reaktion durch Zusätze stark herabgesetzt war, konnte es vorkommen, daß der Gehalt der Lösung scheinbar zugenommen hatte, und es mußte dann, da diese Korrektur hier eine so überragende Rolle spielte, das Gewicht des Reaktionsgefäßes in jedem einzelnen Fall vor und nach der Belichtung auf Hundertstel Gramm genau bestimmt werden. Eine Folge der geringen Lichtintensität war auch, daß die Messungen mit Alkali unterbleiben mußten: denn, sowie die Dunkelreaktion merkliche Werte annahm, konnte eine Untersuchung der Lichtreaktion nicht mehr stattfinden.

Die Messung der Strahlung geschah in der Weise, daß die Intensität des durchgelassenen Lichts bestimmt und daraus mit Hilfe des im vorigen Abschnitte bestimmten Absorptionskoeffizienten, sowie der Dicke und Konzentration der Schicht, nach dem Beerschen Gesetz die Intensität des auffallenden berechnet wurde; die Differenz gab die Intensität des absorbierten. Da infolge der Divergenz des Strahlenbündels nicht sämtliche Strahlen, die auf die Lösung fielen, auch in die Thermosäule gelangten, mußte die Differenz als Korrektur eingeführt werden; zu ihrer Bestimmung diente die Strahlungsmessung bei oberer Stellung der Thermosäule; eine kleine Korrektur in der einen Richtung mußte für die Reflexion an der Quarzfläche und in der andern Richtung für die Reflexion an der Wasserfläche eingesetzt werden: die algebraische Summe all dieser Korrekturen betrug **15,6** %. Die Bestimmung der Lichtintensität wurde so vorgenommen, daß der Gang des Nullpunktes vor der Belichtung bestimmt und vom Ausschlag bei einsetzender Belichtung abgezogen wurde; die Intensität der Belichtung während des ganzen Versuchs wurde dann aus dem Verhältnis vom Mittelwert der Lampenenergie während des Versuchs (es wurde jede Minute abgelesen) zum abgelesenen Wert in der ersten Minute errechnet, wobei die Voraussetzung war, daß die Lampe während des Versuchs keine merkliche Änderung (Trübung des Leuchtrohrs usw.) erlitt. — Die Umwertung der Ausschläge des Galvanometers in Erg pro Sekunde geschah mit Hilfe einer Geraden, die aus den in Tabelle 2 niedergelegten Eichwerten konstruiert worden war. Öftere Kontrolle mit elektrischer Eichung gab immer wieder die gleichen Werte; nur als einmal von der übereifrigen Putzfrau Fernrohr und Skala verschoben wurden, mußte eine neue Serie von Punkten bestimmt werden, die wiederum eine Gerade, aber von etwas geänderter Neigung ergaben; nach dieser wurden die späteren Werte (von Versuch 162 an) umgerechnet.

Die Ergebnisse sämtlicher Versuche sind aus Tabelle 4 ersichtlich. Die Belichtungsdauer war in allen Versuchen, bei denen nichts andres bemerkt ist, eine Stunde. Bei der Berechnung der absorbierten Energie in Quanten wurde $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ eingesetzt. Die umgesetzte Menge wurde aus der Konzentrationsänderung gefunden, wie sie in der zweiten Spalte der Tabelle ersichtlich ist; korrigiert wurde dieser Wert durch Einsetzung des Wasserverlusts durch Verdampfen. Zur Berechnung der Zahl der umgesetzten Moleküle wurde für die Loschmidtsche Zahl der Wert $6{,}23 \cdot 10^{23}$

Tabelle 4.

Versuchs-nummer	Konzentration an H_2O_2	Konzentration an Zusätzen	absorbierte Energie in $h\nu$ / 10^{17}	Zahl der umgesetzt. Moleküle / 10^{19}	Moleküle / $h\nu$
133 ⁰)	0,525—0,513	—	9,44	7,42	77,5
134	0,525—0,478	—	27,8	22,7	81,6
151	0,389—0,361	—	22,9	16,3	71,0
139	0,319—0,293	—	25,2	15,5	61,3
135	0,276—0,256	—	22,0	12,3	55,8
136	0,126—0,116	—	11,7	5,54	47,3
140 *)	0,053—0,049	—	5,44	2,55	46,8
137	0,049—0,045	—	4,58	2,31	44,8
138 †)	0,016—0,015	—	2,86	0,68	24,0
172 *) !)	0,311—0,292	—	15,7	12,1	76,8
173 *) !)	0,303—0,284	$\left[\frac{Na_2SO_4}{2}\right] = 1{,}0 \cdot 10^{-1}$	15,7	12,1	76,8
149	0,305—0,280	$\left[\frac{H_2SO_4}{2}\right] = 0{,}5 \cdot 10^{-5}$	23,5	15,0	63,5
144	0,572—0,533	$\left[\frac{H_2SO_4}{2}\right] = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$	39,4	23,4	59,3
152	0,382—0,354	„	24,1	17,1	70,8
148	0,327—0,300	„	24,1	15,7	65,0
141	0,323—0,287	„	24,9	19,6	78,8
146	0,297—0,273	„	23,2	14,2	61,4
145 *)	0,284—0,260	„	22,9	12,9	56,0
143 *)	0,0540—0,0517	„	5,84	2,34	40,0
150	0,316—0,291	$\left[\frac{H_2SO_4}{2}\right] = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$	20,9	15,1	72,1
153	0,317—0,293	$\left[\frac{H_2SO_4}{2}\right] = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	22,9	14,4	62,7
159	1,032—1,017	$\left[\frac{H_2SO_4}{2}\right] = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$	37,8	15,9	42,1
156	0,463—0,450	„	29,3	10,1	34,5
155	0,283—0,273	„	18,9	7,13	37,7
154	0,170—0,164	„	12,0	3,90	32,5
158	0,0548—0,0532	„	4,01	1,22	30,3
157	0,0293—0,0286	„	2,29	0,59	25,4
164	0,541—0,537	$\left[\frac{H_2SO_4}{2}\right] = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$	28,1	6,17	22,0
165	0,362—0,356	„	21,2	5,67	26,8
160	0,255—0,251	„	14,6	3,93	26,9
161	0,1046—0,1032	„	6,58	1,81	27,5
162	0,0512—0,0503	„	3,43	0,81	23,9
171 †) *)	0,560—0,566	$\left[\frac{H_2SO_4}{2}\right] = 1{,}0 \cdot 10^{-1}$	43,6	6,38	14,6
166 †) *)	0,388—0,384	„	39,7	7,35	18,5
170 †) *)	0,2487—0,2492	„	19,3	2,96	15,3
169 †) *)	0,1332—0,1340	„	10,3	1,59	15,4
167 †) *)	0,0415—0,0411	„	4,69	0,59	12,6
168 †) *)	0,0280—0,0280	„	3,99	0,28	7,0

*) bedeutet, daß bei dem Versuch der Wasserverlust durch Wägung festgestellt wurde, ⁰) daß die Belichtungsdauer ¼ Stunde, †) daß sie zwei Stunden währte, !) zeigt an, daß eine andere Flasche H_2O_2 zur Verwendung kam.

angenommen. — Während die Werte für das Verhältnis zwischen umgesetzter Menge und absorbierter Energie untereinander sonst innerhalb der Versuchsfehler ganz gut übereinstimmen, gelang es bei einer 0,3 bis 0,4 n H_2O_2-Lösung, deren Gehalt an H_2SO_4 10^{-5} war, durchaus nicht, reproduzierbare Werte zu bekommen — eine ausreichende Erklärung dafür konnte ich nicht finden. Aus den Versuchen 172 und 173 geht hervor, daß sowohl das Natriumion als auch das Sulfation für die Wirkung völlig belanglos sind, daß also die Wirkung von Natronlauge und Schwefelsäure zweifellos dem Hydroxylion und dem Wasserstoffion zuzuschreiben ist.

Als sicheres Ergebnis geht ferner aus der Tabelle hervor, daß das Verhältnis der Zahl der umgesetzten Moleküle zur Zahl der aufgenommenen Energiequanten (wir betrachten zunächst zusatzlose Lösungen) durchaus nicht konstant ist, sondern mit fortschreitender Verdünnung kleiner wird. Die Abnahme ist zunächst sehr langsam und wird erst bei großer Verdünnung sehr stark; bei Säurezusatz sinkt zwar der absolute Wert des Verhältnisses, aber auch seine Abhängigkeit von der Konzentration.

Ich möchte hier nochmals auf die Behauptung von Henri, von Tian und von Mathews und Curtis zurückkommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur der absorbierten Lichtmenge proportional sei. Von Henri liegen darüber keine eigenen Messungen vor, die Ergebnisse von Tian scheinen mir wegen der erwähnten Mängel seiner Versuchsanordnung nicht stichhaltig und Mathews und Curtis haben in dem Konzentrationsbereich von 0,47 bis 0,08 normalen Lösungen gemessen, wo die Änderung des oft erwähnten Quotienten mit der Konzentration auch nach den hier vorliegenden Messungen sehr gering ist.

III. Theoretische Überlegungen.

Durch obige Versuche über die Reaktionsordnung der Photolyse des Wasserstoffsuperoxyds ist nunmehr sichergestellt, daß es sich keinesfalls um eine primäre Lichtreaktion allein handelt, da diese strenge Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der absorbierten Lichtmenge zeigen müßte; die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes ist somit hier von vornherein nicht zu erwarten; statt der von diesem geforderten Zahl 1 für das Verhältnis der zersetzten Moleküle zu den aufgenommenen Lichtquanten wurden denn auch, je nach den Versuchsbedingungen, Zahlen

zwischen 80 und 7 gefunden. — Immerhin ist es merkwürdig, daß diese komplizierte Reaktion im weiten Bereich einer Gleichung nullter Ordnung zu folgen scheint, und es erschien verlockend, zu untersuchen, unter welchen Annahmen ein Reaktionsschema gefunden werden konnte, das sich mit dem experimentell festgestellten deckte. Unter diesem Gesichtspunkt sind die folgenden Betrachtungen unternommen: sie stellen eine mögliche Deutung vor.

Die erste Annahme ist die, daß bei der Zersetzung des durch das Licht auf ein höheres Energieniveau gehobenen Moleküls nicht bloß die Abspaltung eines Sauerstoffatoms eintritt, sondern daß dieses überdies mit Energie beladen wird, sowie, daß das zurückbleibende Wassermolekül in seine Ionen gespalten wird und daß auch das Wasserstoffion noch eine Energiebeladung empfängt.

$$(H_2O_2)^* \rightarrow H^{\cdot *} + OH' + O^* .^{1)} \qquad (1)$$

Das energiebeladene Sauerstoffatom soll nun mit einem Wasserstoffsuperoxydmolekül so reagieren, daß molekularer Sauerstoff gebildet wird und das dabei entstehende Wasser in seine Ionen dissoziiert wird, wobei das Wasserstoffion wieder mit Energie beladen wird:

$$O^* + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H^{\cdot *} + OH' . \qquad (2)$$

Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß neben (2) nur molekularer Sauerstoff und Wasser gebildet wird

$$O^* + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O . \qquad (3)$$

Das wird außerdem auch geschehen, wenn der Sauerstoff seine Energiebeladung zuvor verloren hat

$$O^* \rightarrow O + {}^* , \qquad (4)$$

wonach jedes O schließlich folgendermaßen reagiert,

$$O + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O , \qquad (5)$$

weil daneben die Reaktion

$$O + O = O_2$$

wegen zu geringer Konzentration von O nicht in Frage kommt. Das energiebeladene Wasserstoffion soll beim Zusammenstoß mit dem Säureanion des Wasserstoffsuperoxyds entladen werden, wobei Wasser und ein energiebeladenes Sauerstoffatom entstehen; es kann aber auch durch Hydroxylion entladen werden und dabei seine

[1]) Diese Bezeichnung des erhöhten Energiezustandes wurde von Stern und Volmer (diese Zeitschr. **19**. 275. 1920) angewendet.

Energie abgeben und es kann schließlich seine Energie auch ohne Entladung verlieren. Diese drei Möglichkeiten sind in den folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$H^{\cdot *} + HO_2' \rightarrow H_2O + O^*, \tag{6}$$

$$H^{\cdot *} + OH' \rightarrow H_2O + {}^*, \tag{7}$$

$$H^{\cdot *} \rightarrow H^{\cdot} + {}^*. \tag{8}$$

Da als Endprodukt der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds sowohl als seines Säureanions immer molekularer Sauerstoff entsteht, sei dessen Bildungsgeschwindigkeit als maßgebende Reaktionsgeschwindigkeit angenommen. Sie ergibt sich aus (2), (3) und (5) zu

$$+\frac{d\,O_2}{d\,t} = [H_2O_2]\{[O^*](k_2 + k_3) + [O]\,k_5\}. \tag{9}$$

Aus (4) und (5) folgt aber

$$+\frac{d\,O}{d\,t} = k_4\,[O^*]$$

und

$$-\frac{d\,O}{d\,t} = k_5\,[O]\,[H_2O_2],$$

daraus bei Gleichsetzung beider Gleichungen für den stationären Zustand:

$$[O] = \frac{k_4\,[O^*]}{k_5\,[H_2O_2]}. \tag{10}$$

Durch Einsetzen von (10) in (9) erhält man

$$+\frac{d\,O_2}{d\,t} = [H_2O_2]\,[O^*]\left(k_2 + k_3 + \frac{k_4}{[H_2O_2]}\right). \tag{9a}$$

Um die Konzentration von O* im stationären Zustand zu erfahren, braucht man ebenfalls seine Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit. Nach (1) und (6) ist die Bildungsgeschwindigkeit

$$+\frac{d\,O^*}{d\,t} = J_{abs} + k_6\,[H^{\cdot *}]\,[HO_2'],$$

dabei bedeutet J_{abs} die aufgenommene Lichtenergie in Quanten; es sollte noch ein Ausnutzungsfaktor davorstehen, doch kann man, da es sich hier tatsächlich um einen sehr leicht zersetzlichen Photolyten handelt, annehmen, daß er hier auch in wäßriger Lösung gleich eins sei (vgl. Warburg, a. a. O. S. 245). Nach (2), (3) und (4) ist die Zersetzungsgeschwindigkeit

$$-\frac{d\,O^*}{d\,t} = [H_2O_2]\,[O^*]\left(k_2 + k_3 + \frac{k_4}{[H_2O_2]}\right),$$

daraus

$$[O^*] = \frac{J_{abs} + k_6\,[H^{\cdot *}]\,[HO_2']}{[H_2O_2]\left(k_2 + k_3 + \frac{k_4}{[H_2O_2]}\right)}. \tag{11}$$

Nun muß noch der Wert für $[H^{\cdot *}]$ eingesetzt werden, aus (1) und (2) folgt

$$+\frac{dH^{\cdot *}}{dt} = J_{abs} + k_3 [O^*][H_2O_2],$$

aus (6), (7) und (8)

$$-\frac{dH^{\cdot *}}{dt} = [H^{\cdot *}](k_6 [HO_2'] + k_7 [OH'] + k_8)$$

und

$$[H^{\cdot *}] = \frac{J_{abs} + k_3 [O^*][H_2O_2]}{k_6 [HO_2'] + k_7 [OH'] + k_8}. \qquad (12)$$

Durch Einsetzen von (12) in (11) und Umformen erhält man dann

$$[O^*] = \frac{J_{abs}\left(1 + \frac{k_6 [HO_2']}{k_6 [HO_2'] + k_7 [OH'] + k_8}\right)}{[H_2O_2]\left\{k_3 \frac{k_7 [OH'] + k_8}{k_6 [HO_2'] + k_7 [OH'] + k_8} + k_3 + \frac{k_4}{[H_2O_2]}\right\}}. \qquad (11a)$$

und aus (9a), wenn man Zähler und Nenner noch durch k_2 dividiert

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{J_{abs}\left(1 + \frac{k_6 [HO_2']}{k_6 [HO_2'] + k_7 [OH'] + k_8}\right)\left(1 + \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_4}{k_2 [H_2O_2]}\right)}{\frac{k_7 [OH'] + k_8}{k_6 [HO_2'] + k_7 [OH'] + k_8} + \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_4}{k_2 [H_2O_2]}}. \qquad (9b)$$

Wenn die Reaktion streng nullter Ordnung wäre, dann müßten die in den Gleichungen (7) und (8) ausgedrückten Vorgänge völlig gegenüber (6) verschwinden, demnach in (9b) $k_7 [OH']$ und k_8 gegenüber $k_6 [HO_2']$; es wird dann der erste Faktor im Zähler gleich zwei und das erste Glied im Nenner Null.

Um die Konzentrationsunabhängigkeit zu wahren, muß dann auch $\frac{k_4}{k_2 [H_2O_2]}$ verschwindend klein angenommen werden, da es im Zähler neben 1 und im Nenner neben der kleinen Zahl $\frac{k_3}{k_2}$ als Addend steht, also hier bedeutend mehr Einfluß hätte. Da auch $\frac{k_3}{k_2}$ neben 1 vernachlässigt werden kann, würde die so vereinfachte Formel dann lauten:

$$\frac{\frac{dO_2}{dt}}{J_{abs}} = \frac{2}{\frac{k_3}{k_2}} = \frac{2k_2}{k_3}. \qquad (13)$$

Aus Versuch (34) würde dann $\frac{k_2}{k_3} = 20$ hervorgehen, da ja bei Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydmoleküls oder seines Anions immer nur $\frac{1}{2}O_2$ frei wird. Tatsächlich können wir aus dieser Überlegung nur eine rohe Annäherung gewinnen, denn die Reaktion ist

konzentrationsabhängig und wir dürfen das Glied $\frac{k_4}{k_2 [H_2O_2]}$ keinesfalls im Nenner vernachlässigen. Für Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Alkalikonzentration kann Gleichung (7) verantwortlich gemacht werden und ihr Einfluß im ersten Faktor des Zählers in Gleichung (9b) und im ersten Glied des Nenners. Der Verlust der Energie des Wasserstoffions aber, der in Gleichung (8) ausgedrückt ist, muß auffallend gering sein und erst hervortreten, wenn die Konzentration an Säureion des Wasserstoffsuperoxyds und an Hydroxylion aufs äußerste zurückgedrängt ist, sonst müßte die Konzentrationsabhängigkeit gerade in saurer Lösung viel stärker hervortreten.

Es war ferner bisher die stillschweigende Voraussetzung gemacht worden, daß $\frac{k_3}{k_2}$ eine konstante Größe sei, also das Verhältnis der beiden verschiedenen Vorgänge, die durch die Gleichungen (2) und (3) ausgedrückt werden, durch unbekannte, aber konstante Bedingungen ein für allemal festgelegt sei. Es ist aber auch der Fall denkbar, daß die Zusammensetzung der Lösung auf dieses Verhältnis von Einfluß ist, daß z. B. eine große Wasserstoffionen- oder Hydroxylionenkonzentration in der Umgebung die Aufspaltung des Wassers in die Ionenkomponenten verhindert. Nach meinen Versuchsergebnissen war ein solcher Einfluß wahrscheinlich und es wurde darnach die Art der Funktion empirisch bestimmt und

$$\frac{k_3}{k_2} = \frac{1}{K \log \frac{1}{[H^\cdot]}} \tag{14}$$

angenommen, worin K eine Konstante ist.

Die endgültige Formel, nach der die Berechnungen angestellt werden, lautete also schließlich:

$$\frac{\Delta O_2}{\Delta t} = \frac{J_{abs}\left(1 + \frac{k_6 [HO_2']}{k_6 [HO_2'] + k_7 [OH'] + k_8}\right)\left(1 + \frac{1}{K \log \frac{1}{[H^\cdot]}} + \frac{k_4}{k_2 [H_2O_2]}\right)}{\frac{1}{K \log \frac{1}{[H^\cdot]}} + \frac{k_4}{k_2 [H_2O_2]} + \frac{k_7 [OH'] + k_8}{k_6 [HO_2'] + k_7 [OH'] + k_8}}. \tag{15}$$

Die Rechnungen paßten sich den Versuchen ziemlich gut an, wenn

$$K = 3{,}04$$

$$\frac{k_4}{k_2} = 0{,}0025,$$

$$\frac{k_7}{k_6} = 10^{-1}$$

und
$$\frac{k_8}{k_7} = 10^{-12}$$
gewählt wurden.

Es sind in Gleichung (15) darnach vier von einander unabhängige Konstanten enthalten. Für die Berechnung der Reihen mit den Säurekonzentrationen 10^{-5} und 10^{-3} wurde $\frac{k_8}{k_7}$ vernachlässigbar und sie wurden nach der vereinfachten dreikonstantigen Formel

$$\frac{\Delta O_2}{\Delta t} = \frac{2 J_{abs}}{\frac{1}{K \log \frac{1}{[H^\cdot]}} + \frac{k_4}{k_2 [H_2O_2]} + \frac{k_7 [OH']}{k_6 [HO_2']}}$$

ausgewertet.

In Fig. 2 sind die Werte für $\frac{\frac{\Delta O_2}{\Delta t}}{J_{abs}}$ als Ordinaten, die Logarithmen der entsprechenden Konzentrationen an Wasserstoffsuperoxyd als Abszissen aufgetragen. Die mit I, II, III, IV, bezeichneten Kurven sind aus den berechneten Werten für die Säurekonzentra-

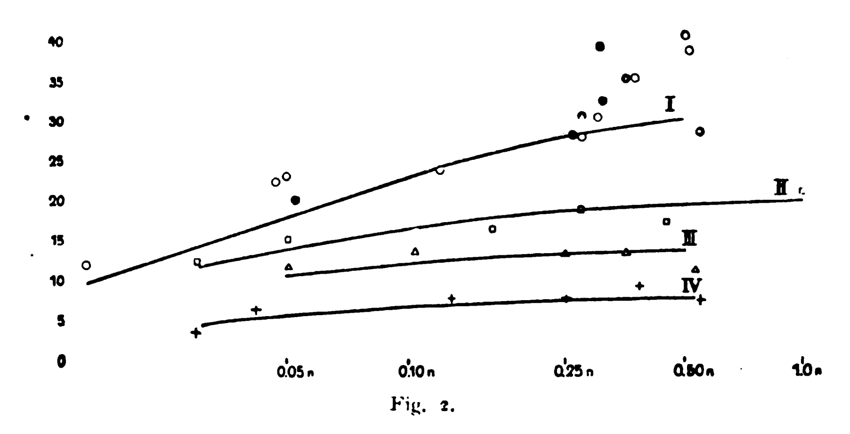


Fig. 2.

tionen 10^{-5}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} dargestellt, die Zeichen ⊙, □, △, + geben die entsprechenden experimentell ermittelten Werte wieder; außerdem sind noch die Versuche an zusatzlosen Lösungen durch ○ bezeichnet. Bei den Säurekonzentrationen 10^{-5} tritt die Unsicherheit der Versuche im Gebiet von 0,3—0,4 normalen Lösungen wieder scharf hervor; sonst, besonders bei den anderen Säurekonzentrationen, scheint die Rechnung den Versuchen befriedigend zu entsprechen. Die Rechnung auch für alkalische Lösungen durchzuführen, erschien zwecklos, da keine quantitativen Messungen vorlagen,

man kann nur feststellen, daß der Einfluß der OH-Ionen in der Gleichung im selben Sinn zum Ausdruck kommt, wie es den Versuchen entspricht.

Die angenommene Reihe von Umsetzungen scheint mir auch eine befriedigende Erklärung dafür zu geben, daß die photochemische Ausbeute nicht mit steigender Frequenz abnimmt, wie es das Äquivalentgesetz verlangen würde; nach den hier gemachten Annahmen hängt die Ausbeute wesentlich von dem Verhältnis der durch (2) und durch (3) ausgedrückten Vorgänge ab; dieses Verhältnis aber wird sich aller Wahrscheinlichkeit nach mit steigender Energiebeladung von O zugunsten von (2) verschieben; die Zahl der auf die gleiche Energiemenge entfallenden Wirkungsquanten verringert sich zwar mit steigender Frequenz, dafür wird dann die Leistungsfähigkeit des einzelnen um so größer.

Aber weder dieser Umstand noch die geglückte Anpassung der Rechnung an die Versuchsdaten dürfen dazu verleiten, das entworfene Reaktionsschema für gesichert oder auch nur für wahrscheinlich zu halten — mit vier beliebig wählbaren Konstanten und einer empirisch gefundenen Funktion als Zusatzannahme werden wohl mehrere Reaktionsfolgen den Versuchsdaten angepaßt werden können; Zweck dieser Überlegungen war, wenigstens einen möglichen Weg zu finden, der die geringe Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion mit der bei ihr gefundenen Ungültigkeit des Äquivalentgesetzes und ihrer großen Empfindlichkeit fremden Zusätzen gegenüber in Einklang bringen könnte.

IV. Zusammenfassung.

Frühere Untersuchungen hatten die Ungültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei der durch ultraviolettes Licht bewirkten Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in wäßriger Lösung ergeben und gleichzeitig festgestellt, daß die Geschwindigkeit des Vorgangs nur von der absorbierten Lichtmenge abhängig sei und nicht von der Konzentration der Lösung.

Die vorliegende Arbeit diente der Prüfung beider Angaben. Es wurden zunächst Versuche im spektral unzerlegten Licht und ohne Strahlungsmessung angestellt und dabei im Einklang mit früheren Angaben gefunden, daß die Geschwindigkeit des Vorgangs durch geringe Zusätze von Säure oder Alkali stark herabgemindert wurde; aber es konnte auch eine, wenngleich schwache Abhängig-

keit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds festgestellt werden. Die quantitativen Versuche wurden im Spektralbereich zwischen 305 und 316 $\mu\mu$ ausgeführt und dafür zunächst die Absorption genau ermittelt. Die Versuche ergaben dann im Einklang mit den qualitativen eine mit steigender Verdünnung zunehmende Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration, ferner bei Säurezusatz Verminderung der Geschwindigkeit und ihrer Konzentrationsabhängigkeit. Die Ungültigkeit des Äquivalentgesetzes wurde bestätigt gefunden, durch 1 $h\nu$ konnten, allerdings im günstigsten Fall, 80 Molekeln zersetzt werden. Es wurden schließlich einige Annahmen über den Reaktionsmechanismus gemacht, die sich bei ihrer rechnerischen Durchführung mit den experimentell ermittelten Werten zur Übereinstimmung bringen ließen.

Hannover, am 9. Juli 1921.

Eingegangen am 12. Juli 1921.

Über die Bestimmung der Belichtungszeit bei mikrophotographischen Aufnahmen, Vergrößerungen sowie Abzügen auf Entwicklungspapieren und Diapositivplatten.

Von

F. Hauser.

Mit 1 Figur im Text.

Die Belichtungszeit bei den genannten Verfahren ermittelt man bekanntlich dadurch, daß man zunächst eine Platte bzw. ein Papier streifenweise mit von Streifen zu Streifen wachsender Dauer belichtet. Nach der Entwicklung läßt sich aus dieser Probe die günstigste Belichtungszeit entnehmen, mit der man dann die eigentliche Aufnahme bzw. Kopie anfertigt. Dieses Verfahren gibt nur die Belichtungszeit für den einzigen Fall, für den man eben die Probebelichtung gemacht hat. Für jeden anderen Fall, wie er bei Änderung der Abblendung, Anwendung einer anderen Vergrößerung, bei Vornahme eines anderen Untersuchungsobjektes, anderer Dichte der zu kopierenden oder zu vergrößernden Platte usf. eintritt, ist

man auf eine neue Probebelichtung oder mehr oder weniger unsicheres Abschätzen der Belichtungsdauer angewiesen, was beides einen erhöhten Materialverbrauch zur Folge hat, insbesondere, wenn man größerer praktischer Erfahrung ermangelt.

Um diesen bei den heutigen Preisen besonders ins Gewicht fallenden Mehrverbrauch zu vermeiden, wende ich bei mikrophotographischen Metallaufnahmen[1]) folgendes Verfahren für die Bestimmung der Belichtungszeit an, das, wie mir mitgeteilt wird, noch unbekannt oder wenigstens nicht allgemein bekannt ist und daher hier kurz erläutert sei:

Zunächst wird in der üblichen Weise eine Probeplatte (und zwar nach einem möglichst kontrastreichen Aufnahmegegenstand) aufgenommen und die für den vorliegenden Fall günstigste Belichtungszeit aus ihr ermittelt. Sie sei t_p.

Unmittelbar vor oder nach der Belichtung dieser Probeplatte wird an die Stelle der entfernten Mattscheibe ein Lichtmesser gehalten, wie er bei der Belichtung von Pigmentdrucken oder dgl. verwendet wird (vgl. z. B. David, Ratgeber im Photographieren, 98. bis 104. Auflage, S. 201). Dieser besteht bekanntlich aus immer kürzer werdenden Seidenpapierstreifen, die in einem geeigneten Rahmen hinter einer Glasscheibe so übereinander angeordnet sind, daß eine stufenweise dicker werdende Schicht entsteht.[2]) Man sucht nun mittels der Einstellupe die Stelle, an der sich durch die Seidenpapierschicht hindurch gerade noch Einzelheiten erkennen lassen, und ermittelt die Zahl der an dieser Stelle übereinanderliegenden Seidenpapierlagen. Sie sei n_p.

Ist nun eine andere Aufnahme zu machen, so entfernt man wieder nach dem Einstellen die Mattscheibe, hält an ihre Stelle

---

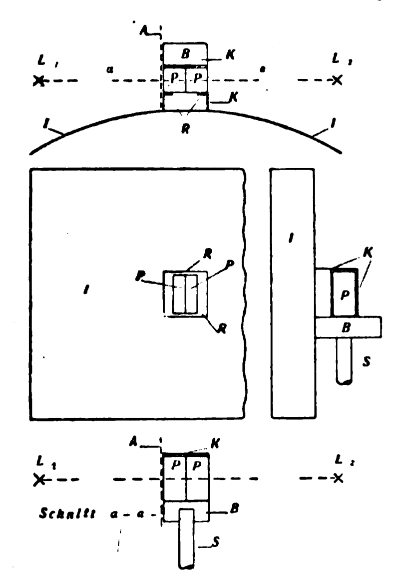
[1]) Diese werden mit einem großen Metallmikroskop mit Kamera von Leitz, Wetzlar, ausgeführt, das mit Mitteln des „Elizabeth-Thompson-Science-Fund" angeschafft worden ist, die dieser vor längerer Zeit in entgegenkommender Weise dem physikalischen Institut der Universität Erlangen überwiesen hat.

[2]) Lichtmesser dieser Art sind käuflich. Hier wird ein solcher mit 21 Seidenpapierstreifen verwendet. Man kann sie sich auch selbst leicht herstellen, wobei es für den vorliegenden Zweck genügt, die Seidenpapierstreifen ohne Rahmen aufeinander und dann alle zusammen auf eine Glasplatte zu kleben. Hierbei darf man nur einen schmalen Streifen an den Längsrändern mit Leim bestreichen. Bei sehr großer Helligkeit reicht unter Umständen die Seidenpapierschicht nicht aus. Für solche Zwecke habe ich mir 8 Streifen aus einfachem weißen Schreibpapier stufenweise übereinander geklebt. Ein Rahmen oder eine Glasunterlage ist hier nicht erforderlich, da das entstehende Gebilde an und für sich steif genug ist.

den Lichtmesser und ermittelt die Zahl der Schichten, bei der noch Einzelheiten zu erkennen sind. Sie sei n_a.

Die Belichtungszeit für die beabsichtigte Aufnahme wird dann auf Grund folgender Überlegung erhalten: Maßgebend für die Belichtungszeit ist die Helligkeit auf der dem Apparat zugekehrten Seite des Lichtmessers; sie sei J_0. Maßgebend für das Erkennen von Einzelheiten durch den Beobachter ist dagegen die Helligkeit der nach außen gekehrten Seite des Lichtmessers; sie sei J. Das Verhältnis beider ist für die verschiedenen Schichtdicken in bekannter Weise mittels des Photometers zu bestimmen.[1]) In der beigegebenen Tabelle ist n' = Zahl der Lagen des selbstgefertigten

[1]) Dabei ist zu beachten, daß Papier das Licht diffus zerstreut und demzufolge ein Photometer genommen werden muß, bei dem es möglich ist, die absorbierende Papierschicht in unmittelbare Berührung mit dem zum Vergleich der Helligkeiten



dienenden Teil des Photometers zu bringen. Hierzu wurde ein Diffusionsphotometer nach dem von Joly (vgl. E. Wiedemann und H. Ebert, Physikalisches Praktikum, 5. Aufl., S. 237, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1904) angefertigt, das gestattet, das Papier unmittelbar an die eine Seite des Paraffinklotzes anzulegen. Ein solches Photometer kann man leicht in folgender Weise selbst herstellen: Man nimmt ein reines Paraffinstück, das etwa 18 mm dick, 36 mm lang und ebenso hoch ist, und schneidet es in der Mitte auseinander (vgl. die beigegebene Figur, die das Photometer in Grundriß, Aufriß und einem Schnitt darstellt). Beide Stücke (*P*, *P*) stehen vertikal unmittelbar nebeneinander in einem Kästchen (*K*) aus geschwärztem kräftigen Papier oder dünnem Blech, das etwas (vielleicht 1 cm) breiter als der Paraffinklotz

Tabelle.

n'	n	$V = J/J_0$	$Z = V/V_{12}$	
0	0	1,0	35,5 ≐	36
	1	0,603	21,4	21
	2	0,393	13,9	14
	3	0,281	9,9	10
	4	0,215	7,6	8
1		0,175	6,2	6
	5	0,160	5,7	5 3/4
	6	0,125	4,4	4 1/2
	7	0,095	3,37	3 1/3
	8	0,077	2,73	2 3/4
2		0,064	2,3	2 1/3
	9	0,061	2,2	2 1/5
	10	0,0475	1,7	1 3/4
	11	0,0371	1,3	1 1/3
	12	**0,0282**	**1**	**1**
3		0,023	0,82	4/5
	13	0,0208	0,74	3/4
	14	0,0178	0,63	2/3
	15	0,0136	0,48	1/2
	16	0,0114	0,4	1/2 1/2
	17	0,0091	0,32	1/3
4		0,0088	0,31	1/3
	18	0,0071	0,25	1/4
	19	0,0056	0,2	1/5
	20	0,0043	0,15	1/7
	21	0,0033	0,12	1/8
5		0,0032	0,11	1/9
6*)		0,0012	0,042	1/24
7		0,00044	0,016	1/60
8		0,00016	0,006	1/170

*) Dieser und die beiden folgenden Werte sind durch Extrapolation bestimmt, da weitere Messungen mit der zur Verfügung stehenden optischen Bank nicht möglich sind.

dick ist. Man befestigt dieses Kästchen auf einem etwa 1,5 cm dicken Holzbrettchen (*B*), das genau so breit wie der Paraffinklotz lang und vielleicht doppelt so lang ist. Unten an dem Brettchen bringt man einen etwa 15—20 cm langen Stab (*S*) an, dessen unteres Ende man in einem Fuß — etwa einem Holzklotz — befestigt. Die beiden Seitenwände des Kästchens haben rechteckige Öffnungen, die gerade so groß sind wie der Querschnitt des Paraffinklotzes. Die dem Beobachter zugekehrte Längswand des Kästchens fehlt; etwas innerhalb desselben befindet sich jedoch hier unmittelbar an dem Paraffinklotz ein Rahmen (*R*) mit einem rechteckigen Ausschnitt von etwa 20 × 30 mm Größe, der von der Fuge zwischen beiden Paraffinstücken gerade halbiert wird. Auf dieser Seite ist endlich am Kästchen (*K*) und Brett (*B*) ein etwa 25 cm langer und 20 cm hoher geschwärzter Lichtschirm (*l*) befestigt, dessen beide Seiten zweckmäßig etwas nach vorne gebogen werden. In der Mitte hat dieser Schirm einen rechteckigen Ausschnitt von der Größe des Kästchens (*K*). Die Papierschicht (*A*), deren Absorption bestimmt werden soll, wird unmittelbar an die eine Seite des Paraffinklotzes (*P*, *P*) gehalten. Die Messung erfolgt in bekannter Weise mittels der beiden Lampen L_1 und L_2.

Lichtmessers aus Schreibpapier, n = Zahl der Lagen des vorwiegend verwendeten Lichtmessers aus Seidenpapier. $V = J/J_0$ ist das Verhältnis beider Helligkeiten und zwar in Mittelwerten aus vier einzelnen Versuchsreihen.[1] Hieraus läßt sich die Zahl (Z) entnehmen, mit welcher die Belichtungszeit t_p der Probeaufnahme (vgl. dazu auch w. u.) zu multiplizieren ist, um die Belichtungszeit t der beabsichtigten Aufnahme zu erhalten. Ist die Zahl der Seidenpapierlagen bei der Probeaufnahme n_p gewesen und wird für die beabsichtigte Aufnahme n_a ermittelt, so ist die Belichtungszeit: $t = t_p \cdot V_a / V_p$, denn je größer V ist, um so geringer ist die Helligkeit J_0 auf der der Lichtquelle zugekehrten Seite des Lichtmessers, da J, die Helligkeit auf der nach außen gekehrten Seite des Lichtmessers, welche für ein Erkennen von Einzelheiten notwendig ist, als konstant anzusehen ist. Es ist also $Z = V_a / V_p$. Um die Auswertung zu erleichtern, rechnet man von vornherein dieses Z für die verschiedenen n aus. Da in unserem Falle der Probeaufnahme $n_p = 12$ entspricht, sind hier die Werte von V mit $V_{12} = 0{,}0282$ zu dividieren. Die Werte von Z sind ebenfalls in die Tabelle eingetragen. Das ganze Verfahren gestaltet sich also schließlich äußerst einfach. Noch weiter zu gehen und von vornherein Belichtungszeiten für die verschiedenen n und n' zu berechnen unter Zugrundelegung der für die Probeaufnahme günstigsten Belichtungszeit hat weniger Zweck, da man nicht bei allen Aufnahmen von demselben Streifen der Probeaufnahme ausgehen darf. Bei vorwiegend hellen Objekten wird man den Streifen zugrunde legen, der die hellen Teile des Probeobjektes am besten wiedergibt, und bei vorwiegend dunklen Objekten den die dunkleren Teile am besten darstellenden.

[1]) Erwähnt sei, daß für die Änderung dieses Verhältnisses mit zunehmender Schichtdicke d nicht das einfache Absorptionsgesetz $J = \varepsilon^d \cdot J_0$ (ε = Extinktion) gilt, wie z. B. für Rauchglas. ε wächst vielmehr bei zunehmender Schichtdicke. Es rührt dies davon her, daß infolge der stärkeren Diffusion der kürzeren Wellenlängen durch das als trübes Medium wirkende Papier die kürzeren Wellenlängen nur eine dünnere Schicht durchdringen können als die größeren, also für sie das ε kleiner als für die größeren ist. Es lehrt das schon der Augenschein, denn, je dicker eine Papierschicht ist, um so röter erscheint sie im durchfallenden Licht. Man kann sich davon auch dadurch überzeugen, daß man ε nicht für weißes, sondern für farbiges Licht bestimmt. So ergab sich hier bei Verwendung von Licht, welches durch rote Scheiben so gefärbt war, daß keine kürzeren Wellenlängen als etwa 500 $\mu\mu$ vorhanden waren, ein größeres ε als für weißes Licht. Je dicker also eine Papierschicht ist, um so mehr wird sich bei Bestimmung ihrer Lichtdurchlässigkeit mit weißem Licht das ε dem Wert nähern, wie er sich für größere Wellenlängen ergibt.

Will man Platten von anderer Empfindlichkeit verwenden, als diejenige der Probeplatte war, so ist die ermittelte Belichtungszeit entsprechend zu multiplizieren oder zu dividieren. Ist die Empfindlichkeit der Platten in F-Werten angegeben, so ist dabei zu berücksichtigen, daß sich die Belichtungszeiten wie die Quadrate dieser Werte verhalten müssen. Wenn also z. B. die Probeplatte eine Empfindlichkeit $F:78$, die neu zu verwendende eine solche $F:90$ hat, ist das t_p zu multiplizieren mit

$$\left(\frac{F}{90}\frac{78}{F}\right)^2 = 0{,}75.$$

Wird ein Farbfilter eingeschaltet, so ist wie üblich mit dessen Verlängerungsfaktor zu multiplizieren, der bei käuflichen Filtern stets angegeben ist, bei selbstgefertigten durch eine Probeaufnahme mit streifenweiser Belichtung festzustellen ist.

Nach diesem einfachen Verfahren habe ich bereits für eine größere Anzahl von Aufnahmen mit dem Metallmikroskop die Belichtungszeiten ermittelt und obwohl diese innerhalb sehr weiter Grenzen schwankten und mir praktische Erfahrungen mit diesem Apparat im Anfang noch fehlten, doch die Belichtung stets so gut getroffen, daß höchstens geringes Abschwächen oder Verstärken der Platten notwendig wurde, also jede Fehlbelichtung ausblieb.

Die beschriebene Messung der Belichtungszeit läßt sich naturgemäß mit entsprechenden Änderungen auch bei den anderen in der Überschrift genannten photographischen Verfahren mit Erfolg anwenden. So gelang es mir damit unter Zugrundelegung der für den mikrophotographischen Apparat gefertigten Probeaufnahme nach einer auf verhältnismäßig kräftigem Papier gefertigten Tuschezeichnung durch Kontaktdruck (also entsprechend der Herstellung von Diapositiven) sofort ein vollkommen richtig belichtetes Negativ herzustellen.

Eingegangen am 12. April 1921.

Eine neue Umkehrerscheinung.

Von

Raphael Ed. Liesegang.

Die bekannteste Umkehrerscheinung ist die Solarisation der Bromsilbergelatineschichten: Bei sehr stark verlängerter Belichtung erhält man (aus noch nicht ganz geklärten Gründen) bei der Entwicklung ein Positiv statt des Negativs. Bei einem Positivlichtpauspapier mit Eisensalzen und Gallussäureentwicklung kann man ebenfalls eine Umkehr erhalten. Hier tritt das ungewöhnliche negative Bild bei einer sehr viel kürzeren Belichtung auf, als zur Erreichung des normalen positiven Bildes notwendig ist. Deshalb war es nicht ratsam, hierfür die Bezeichnung „Solarisation" zu verwenden.

Reines photographisches Rohpapier wurde einseitig überzogen mit einer von H. Wandrowsky („Die Lichtpausverfahren", Berlin 1921, S. 40) angegebenen Lösung, welche in einem Liter enthielt: Gelatine 50 g, Weinsäure 15 g, (neutralisiertes) Ferrichlorid 80 g, Ferrisulfat 20 g. Zur Entwicklung der Bilder diente die übliche gesättigte Gallussäurelösung, welche auf ein Liter 0,5 g Oxalsäure enthielt.

Bei diesem viel verwendeten Verfahren bleicht die gelbe Schicht im Licht aus, indem das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert wird. Die unbelichteten Teile färben sich bei der normalen Entwicklung unter Tintenbildung tief violettschwarz. Die ganz ausbelichteten bleiben weiß. Die Dauer der Ausbelichtung steigert sich mit der Dicke der Schicht. Da die hier benutzten Papiere gewöhnlich einen etwas dickeren Auftrag hatten, waren dazu 1 bis 2 Stunden Sonnenbelichtung nötig.

Ein solches Papier (welches vorher noch nicht dem Tageslicht ausgesetzt gewesen war) wurde unter einem Negativ in der Sonne 30 Sekunden belichtet. Bei kurzer Entwicklung, d. h. 15 bis 30 Sekunden, statt der sonst üblichen 1 bis 2 Minuten entstand ein kräftiges violettschwarzes Positiv auf gelbem Grund. Es ist also eine zweite Zone der Bilderzeugungsmöglichkeit vorhanden. Je nach dem Alter der angewandten lichtempfindlichen Lösung und je nach dem Rohpapier muß man 15 Sekunden bis einigen Minuten in der Sonne belichten.

Ein Blatt wurde 2 Stunden in der Sonne unter einem Seidenpapierskalenphotometer belichtet. Nach einer 30 Sekunden langen Entwicklung fand in den fünf Stufen derjenigen Hälfte, welche das meiste Licht bekommen hatte, ein normaler Anstieg der Schwärzung statt. In der sechsten bis neunten Stufe der anderen Hälfte fiel die Schwärzung wieder in fast der gleichen Abstufung. Der Grundton dieser Hälfte war gelb, während derjenige der stark belichteten Seite weiß war. — Während sich beim Bromsilber das Maximum der Schwärzung über eine große Zahl von Feldern hinzieht, ist es hier auf ein einziges beschränkt. Eine Projektion von Belichtungszeit und Schwärzung würde fast ein Dreieck ergeben. Dadurch wird eine Ausnutzung der neuen Vorstufe für technische Zwecke schwerlich möglich. Die (vorläufige) Unmöglichkeit, ohne Schädigung der Tinte den gelben Grund zu entfernen, kommt als weiterer Hinderungsgrund hinzu.

Bei längerer Entwicklung (1—2 Minuten) würden auch die anfangs gelb gebliebenen, schwach belichteten Stellen schwarz werden. Hierbei verschwindet also der ungewöhnliche Effekt, und der zu erwartende tritt auf. Die Felder der kurz belichteten Hälfte werden (wie auch Ausbleichversuche mit Oxalsäure zeigen) fast gleichmäßig[1]) geschwärzt.

Wie kommt die Umkehrerscheinung zustande? — Mein erster Erklärungsversuch lehnte sich an Beobachtungen an, die ich bei der Kupfertonung von Silberbildern anfangs gemacht hatte. Es kann dabei vorkommen, daß sich an denjenigen Stellen, welche das meiste metallische Silber enthalten, die Hauptmenge des Ferrocyankupfers nicht innerhalb der Gelatineschicht, sondern außerhalb in der Flüssigkeit bildet. An den silberärmeren Stellen findet die Ablagerung dagegen innerhalb der Gelatine statt. Dort glaubte ich die Erklärung geben zu können, daß die Menge des intermediär gebildeten löslichen Silbersalzes an den dunklen Stellen so überwiege, daß es aus der Gallertschicht in die umspülende Flüssigkeit hineindiffundiere und dort erst mit dem Kupfersalz in Reaktion trete. (Exogele Reaktion[2].) Beim Lichtpauspapier würde ein Gleiches eintreten können. Das Ferrisalz ist hier von vornherein schon löslich. (Nur ein Teil ist durch die Gelatine adsorbiert.)

[1]) Nicht vollkommen durchentwickelte Bilder bleichen aber bei der Bleichung mit Oxalsäure an den unbelichteten Stellen rascher als die an den kurzbelichteten: Ein Effekt, welcher der Persulfatabschwächung der Silberbilder äußerlich ähnlich ist.

[2]) R. E. Liesegang, Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. **31**. 466. 1914.

An den belichteten Stellen ist die Menge der mit Gallussäure reagierenden Substanz dagegen durch Bildung des inaktiven Ferrosalzes vermindert, so daß hier eine endogele Reaktion eintreten könnte.

Für diesen Deutungsversuch könnte zunächst die Tatsache sprechen, daß man meist eine Tintenbildung in der Gallussäurelösung beobachtet. Den Einwand, daß diese Tinte doch in der Gallertschicht gebildet und im Entstehungszustand ausgewandert sei, kann man durch den Hinweis entkräftigen, daß dann auch an den kurz belichteten Stellen eine so vollkommene Auswanderung der Tinte zu erwarten wäre. (Damit soll die Möglichkeit einer teilweisen derartigen Auswanderung jedoch nicht bestritten sein.) Auch auf die Lösewirkung der Oxalsäure für Tinte darf man nicht hinweisen. Denn die in Oxalsäure gelöste Tinte ist und bleibt farblos (wenn man nicht etwa die Lösung durch Zusatz von Wasser verdünnt).

Eine Versuchsreihe zur Prüfung der Exogeltheorie wurde so angestellt, daß die Gallusoxalsäurelösung reichlich mit Gelatine und Glyzerin versetzt und in dünner Schicht auf einer Glasplatte gelatinieren gelassen wurde. Das streifenweise verschieden lang belichtete Papier wurde wie beim Hektograph darauf gelegt und nach einiger Zeit wieder abgezogen. Tatsächlich fand sich eine reichliche Tintenbildung an den unbelichteten Stellen. Daß die stark belichteten frei davon waren, war selbstverständlich, da hier Ferrisalz fehlte, eine Reaktion also in beiden Schichten nicht eintreten konnte. An den unbelichteten Stellen des Papiers selbst war die Tintenbildung nur mangelhaft. Abgesehen von den später zu besprechenden Verhältnissen an den ganz kurz belichteten Stellen sprechen also diese Versuche mit dem Gallertentwickler zugunsten der Exogeltheorie.

Viel weniger charakteristisch waren einige Versuche mit verdünntem Gallusentwickler. Die auf Grund der Diffusionsverhältnisse zu erwartende Verstärkung der Umkehrerscheinung zeigte sich kaum.

Könnte auch die Exogeltheorie das Ausbleiben der Papierfärbung an der ganz unbelichteten Stelle erklären, so bliebe doch noch ungeklärt die ungewöhnlich tiefe Schwärzung an den ganz kurz belichteten Stellen. Denn hier ist der Gehalt an Ferrisalz nur so wenig vermindert, daß die Diffusionsverhältnisse sich kaum

verschoben haben würden. Hierfür ist eine besondere Erklärung nötig.

Das Licht schafft hier eine Spur Ferrosalz. — Als auf einem unbelichteten Papier eine verdünnte Lösung von Ferrosulfat eintrocknen gelassen wurde, gab dies bei kurzer - Entwicklung mit Gallussäure eine sehr tiefe Schwärzung, während an den nichtbehandelten Stellen die Schwärzung ausblieb. Ferrosulfat befördert also unter den hier vorliegenden Verhältnissen die Reaktion zwischen dem Ferrisalz und der Gallussäure. Anscheinend ist dieses sogar wichtiger als die exogele Reaktion.

Die analoge Wirkung eines eigenartigen anderen Reduktionsmittels wurde an einem barytierten Papier beobachtet, welches mit der Lichtpauslösung überzogen war. Es steckte bei einem Belichtungsversuch etwa eine Stunde lang zur Hälfte in einem Buch. Bei der Entwicklung erschien auf der unbelichteten Seite die Druckschrift der letzteren kräftig schwarz auf gelbem Untergrund. Von dem gedruckten war wohl eine reduzierende Wirkung ausgegangen. Selbst 10 Jahre alte Drucke taten das.

Bei der Entwicklung mit Gallertschichten zeigte sich an den Stellen des Papiers, welche ganz kurz belichtet worden waren, ein Maximum der Schwärzung. Dabei war die Schwärzung der Entwicklerschicht nur wenig schwächer als diejenige über den ganz unbelichteten Stellen. Das bestärkt die Katalysatortheorie: Eine Spur Reduktion ist zur raschen Entwicklung notwendig. Schichten ohne solche bleiben zunächst ungeschwärzt. Daß andererseits ein Abfall der Schwärzung nach der Seite der längeren Belichtung hin eintreten muß, findet in der bekannten Weise ihre Erklärung: Durch Verminderung des Ferrisalzes. Nicht ganz ausgeschlossen ist es, daß bei längerer Entwicklung die im Entwickler gebildete Tinte als Katalysator auf die unbelichtete Stellen wirken kann.

All dieses zeigt sich, wie gesagt, nur bei kurzer Entwicklung. Zerschneidet man ein passend belichtetes Papier und entwickelt die Stufe $^1/_2$, 1, $1\,^1/_2$, 2 Minuten, so sieht man den allmählichen Übergang ungewöhnlicher neuer Bildform in die bisher bekannte. Würde letztere nicht die chemisch zu erwartende sein, so könnte man sie als Solarisation der ersteren bezeichnen. Ungewöhnlich ist es auch, daß man hier nach kurzer Belichtung kurz, nach langer Belichtung lang entwickeln muß.

Nebenbei sei hier eine andere Entwicklungserscheinung erwähnt: Lüppo-Cramer beschrieb als „Entwicklungsparadoxie" die Tatsache, daß Bromsilberplatten in einer 0,05-proz. reinen Amidollösung sehr viel rascher entwickeln als in einer zehnfach stärkeren.[1] — Bei einem der Lichtpausversuche war etwas mehr Oxalsäure als gewöhnlich der Gallussäure zugesetzt worden. Das belichtete Papier wollte gar nicht entwickeln. Es trat sogar etwas Weglösen der gelben Ferrisalzfärbung ein. Als das Blatt in Waschwasser gebracht wurde, trat eine rasche, wenn auch wenig intensive Schwärzung ein. (In der Durchsicht stärker als in der Aufsicht.) In beiden Fällen ist die Entwicklerlösung auch in bezug auf Säure verdünnt worden. — Nicht ausgeschlossen ist es, daß die stärkere Neigung der dicker präparierten Papiere zum Umkehreffekt damit zusammenhängt, daß diese mehr Säure in der Schicht enthalten.

Entwickelt man die Blätter statt in Gallussäure kurz in einer 5-proz. Ferrocyankaliumlösung, so erhält man blaue (statt violettschwarze) Bilder von gleichem Aufbau, d. h. gleichem Anstieg bis zu einem Maximum in der Mitte der Skala, und dann wieder gleichen Abfall. Auch mit Ferricyankalium kann man, wenn sich die blaugewordene Gelatineschicht der stark belichteten Stellen genügend ablöst, ein intensiv blaues Maximum bei einer etwa 2 Minuten langen Belichtung erhalten. Also auch bei diesen ganz anderen Entwicklungsarten kann man die Umkehrerscheinung erhalten.

---

[1]) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1920, Nr. 11. — Phot. Korresp. 58. 121. 1921.

Frankfurt a. M., Inst. f. d. physikal. Grundl. d. Medizin (Direktor Prof. Dr. F. Dessauer).

Eingegangen am 25. Juli 1921.

Über einen Farbenlichtthermostaten.

Von

J. Plotnikow.

Mit 3 Figuren im Text.

Die bisherigen von mir gebauten Thermostaten gestatteten die Lichtreaktionen bei weißem oder irgendwelchem monochromatischem Lichte zu untersuchen. Für Untersuchungen mit gleichzeitig wirkenden verschiedenen monochromatischen Strahlen gab es noch keinen Apparat. Da aber derartige Untersuchungen ein ge-

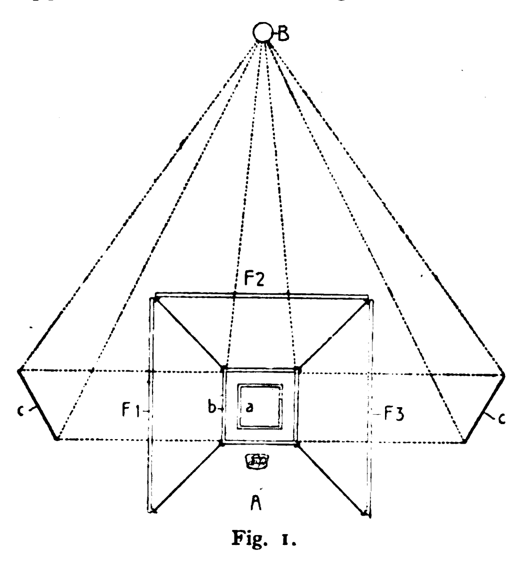


Fig. 1.

wisses Interesse beanspruchen, so habe ich mir vorgenommen, auch für derartige Untersuchungen einen Apparat zu konstruieren. Sein Prinzip ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Das viereckige Reaktionsgefäß *a* kann mit Hilfe der Spiegel *c* und *c* von beiden Seiten und von vorne direkt von der Lampe *B* belichtet werden. Stellt man auf diesen drei Strahlenwegen drei verschiedene monochromatische Lichtfilter F_1, F_2, F_3 auf, so kann man die zu untersuchende Reaktion gleichzeitig oder sukzessive durch verschiedene Strahlen belichten. In der Fig. 2—3 ist das Gesamtbild des Apparates dargestellt. Es wäre praktischer, das monochromatische Licht durch entsprechend lange Glasprismen herzustellen. Da als Lichtquelle die Uviollampe genommen wird, so läßt sich das Licht leicht in breite monochromatische leuchtende Bänder zerlegen, die auf das Re-

aktionsgefäß gerichtet werden können. Es müßten drei solche Prismen sein. Da unter heutigen Umständen die Herstellung derartiger Prismen sehr umständlich und kostspielig ist, so mußte man

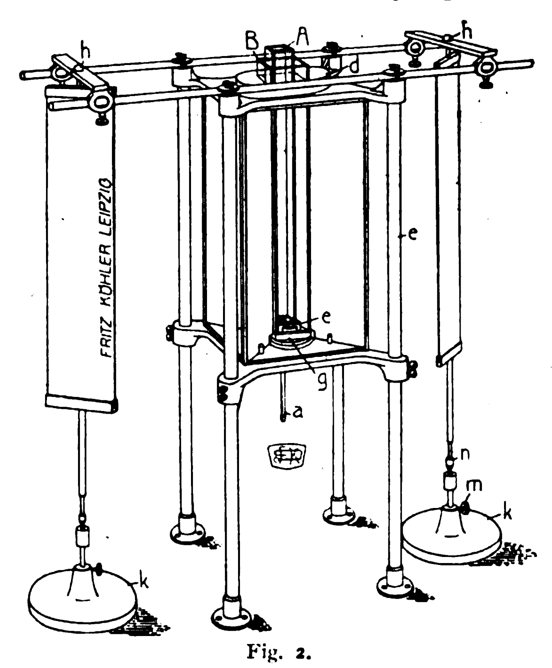


Fig. 2.

sich mit der Filtermethode begnügen. Die Herstellung guter quantitativer Filter ist zwar eine ziemlich langwierige und umständliche Arbeit, aber einen anderen Weg gibt es vorläufig nicht. Vielleicht

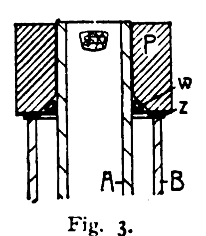


Fig. 3.

wird es gelingen, in der nächsten Zeit für alle Wellen der Uviollampe Standardfilter herzustellen und in den Handel zu bringen; dann würde das Arbeiten nach dieser Methode sehr vereinfacht sein.

Agram, Königl. technische Hochschule. Phys.-Chem. Institut
5. März 1921.

Beiträge zur Photochemie primärer Jodbromsilbergelatine-emulsionen.

Von

C.-A. Schleussner und H. Beck.

(Veröffentlichung des wissenschaftlichen Laboratoriums der Dr. C. Schleussner Aktiengesellschaft.)

Mit 3 Figuren im Text.

Die Vorteile von jodsilberhaltigen Bromsilber- gegenüber reinen Bromsilberemulsionen sind der Trockenplattenfabrikation seit langem bekannt. Über die Ursache der günstigen Beeinflussung von Bromsilberemulsionen durch Jodsilber herrscht jedoch zurzeit noch keine volle Klarheit. Die zahlreichen diesbezüglichen Untersuchungen beschränken sich meistens auf Versuche mit Bromsilberemulsionen, bei denen durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium bzw. Baden in verdünnten Jodkaliumlösungen ein Teil des Bromsilbers in Jodsilber überführt worden ist. Derartige Emulsionen sollen daher im folgenden sekundäre Jodbromsilberemulsionen genannt werden im Gegensatz zu primären, bei denen das Silbernitrat zu einer Mischung von Jod- und Bromsalz zugegeben wird und zu tertiären, die durch Mischung fertiger Brom- und Jodsilberemulsionen entstehen. Daß hierbei verschiedene Ergebnisse erzielt werden, ist aus der Struktur der photographischen Emulsion durchaus erklärlich, denn während bei dem sekundären Verfahren nur die äußeren Schichten jedes Bromsilberkomplexes in Jodsilber überführt werden, entsteht bei der primären Methode schon bei der Emulsionierung anscheinend eine Doppelverbindung von Brom- und Jodsilber. Die nachstehenden Untersuchungen befassen sich zunächst nur mit dem primären Verfahren, das eine große Homogenität der Emulsion gewährleistet und bei dem infolgedessen die Verhältnisse anscheinend viel einfacher liegen, als man bisher annahm. Der Ausgangspunkt für die Untersuchungen war die Beobachtung, daß, wie schon Cramer erwähnt (1), sehr häufig die für Tageslicht höchst empfindlichen Platten für die Röntgenphotographie gegen bedeutend lichtunempfindlichere Platten unterlegen sind. Es wurde eine Reihe derartiger Fälle beobachtet, die anscheinend auf die Struktur der Bromsilbergelatine zurückzuführen sind, und deren zurzeit noch nicht abgeschlossene Untersuchung interessante Aufschlüsse über die photographische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen und des

photographischen Prozesses überhaupt geben dürfte. Ein einwandfreies Ergebnis jedoch wurde im Zusammenhang hiermit bei Versuchen über Emulsionen mit verschiedenartigem Jodgehalt erzielt.

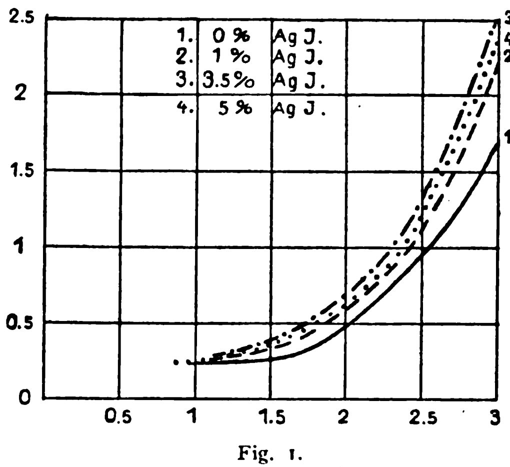


Fig. 1.
Ammoniakbrommethode.

Figur 1 und 2 zeigen die mittels des **Goldberg**schen Densographen aufgenommenen Schwärzungskurven von Emulsionen, bei denen der Jodgehalt zwischen 0 und 5 % variiert, die aber sonst

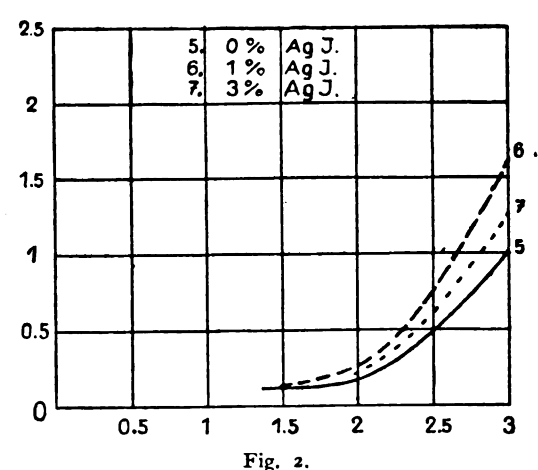


Fig. 2.
Ammoniaksilbermethode.

unter ganz gleichen Verhältnissen und unter strengster Einhaltung der Temperaturen hergestellt sind.

Der Unterschied zwischen den Emulsionen der beiden Kurvenserien besteht darin, daß die Emulsionen 1—4 nach der Ammoniak-

brom-, die Emulsionen 5—7 nach der Ammoniaksilbermethode hergestellt wurden, wobei unter Ammoniaksilbermethode die Zugabe einer Silberoxydammoniaklösung zum Brom, unter Ammoniakbrommethode die Emulsionierung mittels Silbernitrats in ammoniakalischer Bromsalzlösung zu verstehen ist. Es zeigt sich auch hierbei, daß die Ergebnisse je nach der Art der Emulsionierung sehr verschieden sein können. Dennoch wurde auch bei mehrmaliger Wiederholung dieser Versuche die gleiche Beobachtung gemacht, daß für die Ammoniaksilbermethode stets ein Jodsilbergehalt von 3—3,5 %, für die Ammoniakbrommethode ein Jodsilbergehalt von 1 % die steilste Gradation ergab.

Die Versuche stimmen insoweit mit den bisher veröffentlichten Untersuchungen überein, als auch wir ein Maximum konstatieren konnten, allerdings bei einer etwas anderen prozentualen Zusammensetzung, wie sie von anderer Seite angegeben wurde. Im folgenden sei eine kurze Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen gegeben, wobei nochmals darauf hingewiesen sei, daß die bisherigen Veröffentlichungen sich ausschließlich mit sekundären und tertiären Jodbromsilberemulsionen befassen. So findet Cramer (2), daß Bromsilberemulsionen durch Baden in 1—10 %iger Jodkaliumlösung auch bei physikalischer Entwicklung eine Einbuße an Empfindlichkeit erleiden, daß dagegen durch Baden in verdünnten Lösungen bis zu 1 : 10000 eine erhöhte Empfindlichkeit erzielt wird. Durch Zugabe beim Gießen bewirkt 0,1 % Jodkalium, berechnet auf die vorhandene Menge Bromsilber, einen höheren Schwellenwert und stärkere Deckung. Selbst 1 % Jodkalium ergibt noch eine Steigerung für physikalische Entwicklung, währenddem für die chemische Entwicklung eine Schleierkeimbloßlegung erfolgt. Für ungereifte Emulsionen und physikalische Entwicklung bezeichnet Cramer 1—10 % Jodkalium als Maximum der Empfindlichkeitssteigerung, jedoch bewirkt ein Zusatz von 60 % noch eine Steigerung gegenüber jodfreien Platten. Die Ursache dieser Erscheinung führt Cramer (3), (4) auf die geringere Fähigkeit des Jodsilbers zur Absorption der primär durch die Lichtwirkung erzeugten Silberkeime zurück und indem er annimmt, daß nur das freie und nicht das absorbierte Silber für die Entwicklung ausschlaggebend sei. Die Frage, ob nicht etwa eine günstigere Lichtabsorption oder auch Sensibilisierung für grüne Strahlen Ursache der erhöhten Lichtempfindlichkeit der Jodbromsilberemulsionen sein könnte, läßt Cramer unentschieden. Wir glauben nun, durch die nachstehenden Versuche zeigen zu können,

daß in der Tat die optische Sensibilisierung durch das Jodsilber eine wesentliche Ursache für die erhöhte Empfindlichkeit der Jodbromsilberemulsionen ist. Die Ergebnisse von Cramer bleiben hierdurch zunächst unberührt, da es sich bei diesen Versuchen ja wie erwähnt um eine nachträgliche Umwandlung von Bromsilber in Jodsilber handelt. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß der Lockerung des Bromsilberkornes und Freilegung von Silberultramikronen (3) ein mitbestimmender Einfluß zukommt, wofür uns vor allen Dingen die Nichtsolarisierbarkeit der mit Jodkalium behandelten Platten zu sprechen scheint. Allerdings müßte dann für die nachstehend beschriebenen Röntgenversuche noch eine besondere Erklärung gefunden werden. Dieselben haben nämlich einwandfrei gezeigt, daß ganz unabhängig von der Art der Entstehung der betreffenden Emulsion stets die jodfreien Emulsionen die höchste Empfindlichkeit für Röntgenlicht zeigten. Die nachstehenden Tabellen geben eine Zusammenstellung der Röntgenempfindlichkeit für die den Figuren 1 und 2 entsprechenden Emulsionen.

Tabelle 1.

Emulsion Nr.	Jodgehalt	Absolute Schwärzung	Schleier	Relative Schwärzung	Absolute Schwärzung	Schleier	Relative Schwärzung	Mittl. relative Schwärzung
	Aufnahme I				Aufnahme II			
1	0 %	86	20	66	80	18	62	64
2	1 %	80	12	68	72	12	60	64
3	3,5 %	70	18	52	68	20	48	50
4	5 %	62	15	47	62	15	47	47
5	0 %	119	13	106	98	11	87	97
6	1 %	107	9	98	91	9	82	90
7	3 %	51	8	43	33	8	25	34

Die Belichtung erfolgte mit einer Müllerröhre mit Platinantikathode und Wasserkühlung in einem Abstand von 30 cm. Betrieben wurden sie durch ein Veifainstrumentarium mit Wehneltunterbrecher bei 65 Volt und 12 Amp. im primären Stromkreis so, daß der Klemmspannung der Röhre eine parallele Funkenstrecke von 4,5 cm zwischen 2 Kugeln mit Radius 1,8 entsprach. — Hieraus ergibt sich die Maximalspannung zu etwa 60 Kilo Volt. — Die Intensitätsverteilung für die verschiedenen Wellenlängen kann der Behnkenschen Kurve 1 (Zeitschrift für Physik 1920, Seite 218ff) entnommen

werden. Die Strahlen wurden mittels Zinnfolie von 0,05—0,2 mm Stärke gefiltert. Die angegebene Schwärzung bezieht sich auf die mit 0,05 mm starker Zinnfolie gefilterten Strahlen. Die Messung der absoluten Schwärzung erfolgte als Logarithmus der Lichtundurchlässigkeit mittels des Goldbergschen Densographen, bei dem durch eine kleine Spiegelkonstruktion die direkte Ablesung der Schwärzung an der unteren Skala vorgenommen wurde. Die Versuchsgenauigkeit ergibt sich aus dem Vergleich der Werte zweier getrennter Aufnahmen (s. Tab. 1 u. 2) auf verschiedenen Streifen derselben Platte, wodurch event. Unterschieden in der Schichtdicke Rechnung getragen wird. Der Schleier wurde direkt neben der belichteten Stelle gemessen und bei der relativen Schwärzung in Abzug gebracht. Selbstverständlich bleiben die Zahlenwerte unabhängig von event. Inkonstanz des Stromes, kleinen Temperaturschwankungen des Entwicklers (Metolsoda 17/18° 4 Min.). Da jedoch stets die Streifen der zu untersuchenden Platten mit verschiedenem Jodgehalt gleichzeitig belichtet und entwickelt wurden, so sind die Ergebnisse untereinander durchaus vergleichbar. Aus ihnen ist zu ersehen, daß in der Tat stets die jodfreien Platten die höchste absolute Schwärzung ergaben. Die Versuche stehen allerdings im Widerspruch zu dem Ergebnis von Cramer, wonach Diapositivplatten, die eine Minute lang in Jodkaliumlösung gebadet waren, einen Zuwachs an Empfindlichkeit sowohl für Licht, wie für Röntgenstrahlen erleiden (5).

Da wir auch aus sonstigen Versuchen über Röntgenstrahlen der Ansicht sind, daß der Unterschied zwischen der photochemischen Wirksamkeit der Licht- und Röntgenstrahlen in erster Linie auf die kürzere Wellenlänge der Röntgenstrahlen zurückzuführen ist, so kamen wir zu der Überzeugung, daß das oben geschilderte entgegengesetzte Verhalten des Jodsilbers für Licht und Röntgenstrahlen durch die erhöhte Empfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen zu erklären sei.

Schon Eder weist darauf hin (6), daß beim Mischen von gewaschener Jodsilbergelatine mit 10—50 % gewaschener Bromsilbergelatine die Empfindlichkeit derartiger tertiärer Jodbromsilberemulsionen etwas gegen weißes Licht sinkt und neben dem Maximum der reinen Bromsilberemulsionen zwischen *G* und *F* ein weiteres Maximum für das Jodsilber zwischen den Linien *H* und *G* auftritt. Hierdurch wird die Jodbromsilbergelatine quantitativ empfindlicher für Blau und Grün als eine reine gereifte Bromsilbergelatine. Bei Nach-

digestion der Mischemulsion gehen nach Versuchen von Schumann, die sich bei der Nachprüfung durch Eder (7) bestätigt haben, die getrennten Maxima ineinander über, sodaß das Maximum der Wirkung gegenüber der reinen Bromsilberemulsion nach *F* verschoben ist. Unsere Versuche haben diese Ergebnisse auch für primäre Jodbromsilberemulsionen bestätigt. Fig. 3 zeigt die Spektralkurven der Emulsionen 1, 3, 5, 6, aufgenommen mittels eines Glasspektrographen und ausgewertet mit dem Goldbergschen Densographen, der sich auch hierbei als für relative Messungen durchaus hinreichend erwiesen hat. Bei dem verhältnismäßig noch

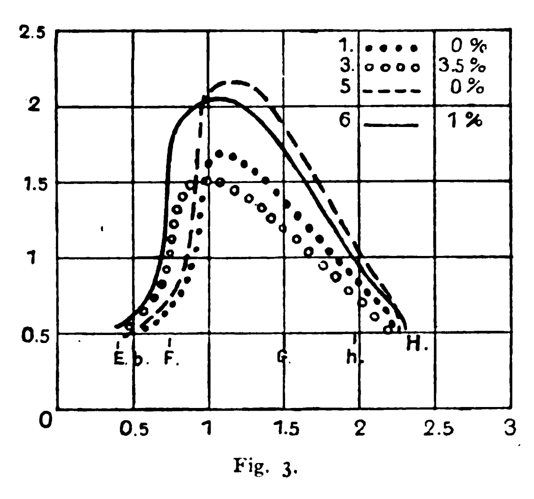


Fig. 3.

großen Meßfeld des Goldbergschen Densographen ist es natürlich nicht möglich, einzelne engbegrenzte Spektralbezirke genau auszumessen, doch war die Bestimmung besonders markanter Linien durchaus zuverlässig, so daß eine unzweideutige Beziehung der Kurven zueinander keine Schwierigkeiten bot. Aus den Kurven ist zu ersehen, daß das Ergebnis der Kurven auf Fig. 1 und 2 sich restlos aus der erhöhten Empfindlichkeit gegen grünes Licht erklärt. Die Verschiebung der maximalen Wirksamkeit gegen das langwellige Ende des Spektrums ist demnach unabhängig von der Entstehungsart der Emulsion und erscheint als Funktion des prozentualen Jodsilbergehaltes. Auch die praktische Nachprüfung mittels der Eder-Hechtschen Skala führte genau zu demselben Ergebnis.

Um ferner die Sensibilisierungsfähigkeit der verschiedenen jodhaltigen Emulsionen durch Erythrosin nachzuprüfen, wurden die Emulsionen 5—7 mit der gleichen Menge Erythrosin angefärbt.

Nachstehende Tabelle gibt das mittels des Eder-Hechtschen Sensitometers gewonnene Ergebnis, wobei unter relativer Grün- bzw. Gelbempfindlichkeit der abgelesene Schwellenwert an der Grün- bzw. Gelbskala im Verhältnis zu dem Schwellenwert an der Blauskala verstanden ist.

Tabelle 2.

	Emulsion 5 (0 %) (sensibilisiert)	Emulsion 6 (1 %) (sensibilisiert)	Emulsion 7 (3 %) (sensibilisiert)	Emulsion 5 (nicht sensibilisiert)
Prozentuale Grünempfindlichkeit	0,78	0,9	0,75	0.55
Prozentuale Gelbempfindlichkeit	1,4	1,6	1,3	0,77

Es zeigt sich, daß die 1 % jodhaltige Jodbromsilberemulsion die günstigste Anfärbung ergibt.

Ein weiterer wesentlicher Einfluß des Jodsilbergehaltes zeigte sich bei der mikroskopischen Betrachtung der mit verschiedenem Jodkaliumgehalt hergestellten Emulsionen. Während die jodfreien Emulsionen Nr. 1 und 5 deutlich schöne Kristalle zeigten, gaben die unter sonst gleichen Umständen hergestellten Emulsionen Nr. 2—4 und 6—7 bedeutend kleinere amorphe Körner.

Es lag daher die Vermutung nahe, die hohe Röntgenempfindlichkeit der jodsilberfreien Emulsionen sei darauf zurückzuführen, daß bei ihnen die vorhandenen größeren Kristalle bei der Erstarrung in tiefere Schichten der Emulsion sinken als die kleineren Körner. Für die durchdringenden Röntgenstrahlen wäre hierdurch gegenüber der Einwirkung des Lichtes eine günstigere Wirkung und damit eine erhöhte Schwärzung erklärlich. Es wurden daher Platten unter der Warnerkeskala sowohl von der Vorder- wie von der Rückseite belichtet und 8 Minuten lang entwickelt. Doch auch in diesem Falle ergab sich eine bedeutende Überlegenheit der jodsilberhaltigen gegenüber der jodsilberfreien Emulsion für gewöhnliches Licht, so daß wir diese Erklärung fallen lassen mußten. Wie weit im übrigen die Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen von der Größe und der Struktur des Kornes abhängig ist, kann heute noch nicht entschieden werden. Vielleicht wird es möglich sein, mittels der Debayschen Methode der Röntgenstrahlenspektroskopie einen Einblick in die inneren Strukturen der verschiedenen Bromsilberkomplexe zu bekommen. Über das Wesen der Wirksamkeit von Röntgenstrahlen auf die photographische Platte bestätigt sich jedoch

bei diesen Versuchen die anderwärts gemachte Beobachtung, daß eine Sensibilisierung für langwellige Strahlen ohne Einfluß auf die Röntgenempfindlichkeit bleibt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das Optimum des Jodgehaltes einer primären Jodbromsilberemulsion ist abhängig von der Art der Emulsionierung und liegt zwischen 1—5 % Jodsilber vom Bromsilber.

2. Die steilere Gradation der Jodbromsilbergelatineemulsionen für Licht und geringere Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen erklärt sich aus der sensibilisierenden Wirkung des Jodsilbers für Licht.

3. Die Fällung von Bromsilber neben Jodsilber erschwert Kristallinischwerden der Emulsion.

4. Die Sensibilisierung durch Erythrosin wird durch hohen Jodgehalt ungünstig beeinflußt.

Literatur.

1) Röntgenographie, Halle 1909, S. 70.
2) Photogr. Korrespondenz 1913, S. 461 ff.
3) Photogr. Korrespondenz 1912, S. 262 ff.
4) Photogr. Korrespondenz 1913, S. 503 ff.
5) Eders Jahrbuch 1913, S. 511.
6) Grundlage der Photographie, 3. Teil, 1902, S. 121.
7) Sitzungsbericht der k. Akad. d. Wissenschaften in Wien, II. Abt., 1884.

Eingegangen am 25. Juli 1921.

Bücherbesprechung.

Allgemeine Photochemie. Von Prof. Dr. phil. u. chem. J. Plotnikow. Berlin 1920. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger. 730 Seiten. Preis M. 140.—.*)

Dieses große Werk bietet folgenden Inhalt. 1. Teil: Die photochemischen Grundgesetze. 2. Teil: Theorie und Praxis der photochemischen Kinetik, Katalyse und Gleichgewichtszustände. 3. Teil: Die Lichtreaktionen (anorg. u. organ.). 4. Teil: Die angewandte Photochemie. Da es das größte und ein das ganze Gebiet umfassendes Werk ist, das jemals über Photochemie geschrieben, so ist es selbstverständlich, daß dieses „Hand- u. Lehrbuch für Forschung, Praxis und Studium" dem Photochemiker unentbehrlich sein wird. Aber auch der Farbentechniker, Mediziner, Biologe Botaniker u. a., deren Gebiet in weitgehendstem Maße durch die Wirkung des Lichtes beherrscht wird, muß es als Lehrbuch und Nachschlagewerk zur Hand haben. Der Studierende findet in ihm einen Leitfaden in die verschiedensten Gebiete, der erfahrene Fachmann wird es mit der erforderlichen Kritik zu Neuarbeit benutzen. R. Kögel, O.S.B.

*) Da der Redaktion kein Rezensionsexemplar zuging, müssen wir uns auf die obenstehende kurze Anzeige beschränken. (Red.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XXI. Band. Heft 6.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

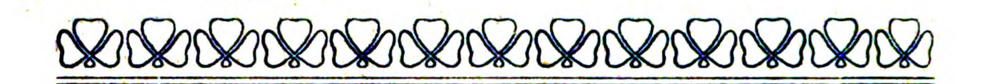
herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1922
Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

12 Hefte bilden einen Band.
Preis des Bandes M. 40.—. Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.
Ausgegeben im Februar 1922.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Friedrich Müller, Beitrag zur Aufstellung des Systems internationaler Wellenlängennormalen.

Chr. Winther, Über die optische Sensibilisierung.

III. Das Zinkoxyd als optischer Sensibilisator. Mit 16 Figuren im Text.

IV. Über Ozonbildung durch optische Sensibilisierung. Mit 3 Figuren im Text.

V. Über die Möglichkeit der optischen Sensibilisierung.

Felix Formstecher, Die absolute Gradation als charakteristische Konstante photographischer Papiere.

Robert Schwarz und Heinrich Stock, Über die Einwirkung von Kolloiden auf Bromsilberemulsionen. Mit 6 Figuren im Text.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXI. Band. 1922. Heft 6.

Neue Verwendungsmöglichkeiten des Densitometers.

Von

Helmut Naumann.

Mit 1 Figur im Text.

In Hübl's „Orthochromatischer Photographie" ist an mehreren Stellen vom Densitometer die Rede. Da ich ein solches Instrument dringend brauchte und nirgends auftreiben konnte, habe ich mir selbst ein solches konstruiert. Seine Beschreibung soll hier folgen. Es besteht aus einem **T**-förmigen Kästchen von der Länge der

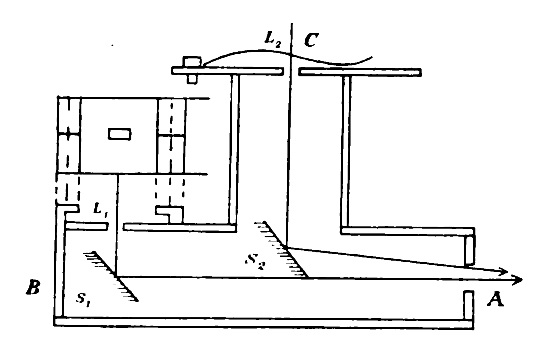


Fig. 1.

deutlichen Sehweite, also etwa 25 cm. Das eine Ende A trägt das runde Sehloch; gegenüber, am Ende B, findet sich ein kleiner Spiegel S_1; er wirft das von dem etwa 3 mm breiten Spalte L_1 kommende Licht nach A. Über diesem Spalt sind Führungsleisten angebracht, in denen der zum Messen dienende Graukeil gleitet. Der Seitenarm des Instrumentes, C, trägt einen gleichen Spalt L_2; der Spiegel S_2 wirft das hier eindringende Licht ebenfalls nach A. Beim Bau des Apparates ist darauf zu achten, daß die Lichtwege

L_1S_1A und L_2S_2A gleich sind und die Spiegel so stehen, daß die beiden Spalte dicht nebeneinander zu sehen sind. Bei L_2 wird die auszumessende Platte aufgelegt. Es empfiehlt sich, die Deckfläche C größer zu wählen und darauf ein paar Klemmfedern anzubringen, damit man die Platte festhalten kann. Die Spiegelung beider Lichtstrahlen hat den Zweck, die Lichtverluste auf beiden Seiten gleich zu machen, so daß sie sich aufheben. Außerdem befinden sich jetzt beide Eintrittsöffnungen auf derselben Seite, man kann also die gleiche Lichtquelle benutzen. Der Meßkeil trägt auf seinem Klebrande eine Skala nach Dichteneinheiten; über dem Spalt L_1 befindet sich auf den Führungsleisten ein feiner Strich, so daß man die Dichte, die gerade auf dem Spalt liegt, ablesen kann, nachdem man den Keil so lange verschoben hat, bis der durch die Platte verdeckte Spalt L_2 und L_1 die gleiche Helligkeit besitzen. Ich benutze als Meßkeil einen mit der hohen Konstante 0,58 und kann trotz des einfachen Baues auf Zwanzigstel der Dichteneinheit genau einstellen und ablesen. Das Instrument arbeitet also tadellos. Es läßt sich aber noch für viele andere wichtige Zwecke verwenden; deren einer soll beschrieben werden.

Wer sich mit Sensitometrie beschäftigt, der weiß, daß man dazu sogenanntes künstliches Weißlicht braucht. Man stellt es her, indem man Kunstlicht irgendwelcher Art durch ein Filter von Toluidinblau-Höchst und Echtrot D-Höchst dem Tageslicht gleich macht. Diese Farbstoffe dämpfen die übermäßigen roten und grünen Strahlen und eignen sich dazu besonders deshalb, weil sie sehr verwaschene Absorptionsgrenzen besitzen und die betreffenden Spektralzonen fast vollständig decken. Es ist aber sehr schwer, die Farbstoffdichten für diese Weißlichtfilter festzustellen; das läßt sich mit dem Densitometer nach einigen Vorbereitungen ohne Schwierigkeiten ausführen.

Man braucht dazu einen Blaukeil und einen Rotkeil aus den oben erwähnten Farbstoffen. Sie werden genau so gegossen wie Graukeile. Diese Keile müssen nun eine Skala erhalten, die die Farbstoffdichten angibt; man muß sie also darnach eichen. Zu diesem Zwecke gießt man sich gleichzeitig möglichst gleichmäßige Filter aus Toluidinblau und Echtrot, und zwar in solchen Farbstoffdichten, wie sie einem Gewichtssatz entsprechen. Für Rot genügen die Dichten 0,1, 0,2 und 0,5; für Blau braucht man außerdem noch Filter von der Dichte 1,0 und 2,0. Man gießt diese Filter auf reinweißes Glas, so daß auch durch das Übereinanderlegen

von mehreren die Glasstärke nicht hervortritt, und berechnet die zuzusetzende Farbstoffmenge möglichst genau; ebenso peinlich verfahre man mit dem Ausmessen der Filterfläche. Damit die Gelatine nicht darüber hinausläuft, empfiehlt es sich, die zu begießende Fläche mit einem Stück Plastilin zu umfahren. Dabei bleibt ein Fettstreifen auf dem Glase zurück, über den die Gelatine nicht hinausläuft, der sich aber nach dem Trocknen des Filters mit Alkohol leicht entfernen läßt.

Das Eichen der Keile geschieht ebenfalls mit dem Densitometer. Man legt eines der Filter auf L_2 und schiebt den entsprechend gefärbten Keil solange vor L_1 hin und her, bis die beiden Spalte, durch A betrachtet, gleich stark gefärbt erscheinen. Als Lichtquelle eignet sich ein weißes Stück gut beleuchtetes Papier am besten. Auf dem Keil merkt man sich die betreffende Stelle durch einen feinen Strich an; hier hat er dieselbe Dichte wie das Filter. Das Verfahren wiederholt man mit allen anderen Filtern; man kann auch mehrere übereinanderlegen und dadurch weitere feste Werte erhalten. Das Ganze führt man mehrere Male hintereinander durch, so daß Beobachtungsfehler möglichst ausgeschalten werden und zeichnet die endgültig gefundene Dichtenskala auf dem Keil mit Tusche nach. Fehlende Teilstriche kann man leicht ergänzen; die einzelnen Dichtengrade müssen in gleichen Abständen aufeinander folgen. Für den Blaukeil empfiehlt es sich, nicht über die Dichte 2 hinauszugehen, weil er sonst zu steil oder zu lang wird. Braucht man später höhere Blaudichten, so kann man eines der Eichfilter vorschalten. Der Rotkeil kann dagegen bedeutend flacher sein; es genügt, wenn er bis zur Farbstoffdichte 0,5 geht.

Oftmals ist es schwer, kleine Unterschiede beim Eichen noch festzustellen, da die Änderung von weiß in hellrot oder -blau nur gering und deshalb schlecht sichtbar ist. Man kann den Kontrast erhöhen, wenn man beim Eichen des Blaukeils ein mittleres Bengalrosafilter vor das Sehloch schaltet. Der Farbübergang erfolgt jetzt von rot nach blau und ist viel leichter und rascher einzustellen.

Beim Rotkeil benutzt man ein Toluidinblaufilter 0,5—1,0 zu diesem Zwecke; dadurch entsteht ein Farbenwechsel von grünblau nach reinblau; Säureviolett in derselben Dichte eignet sich ebensogut dazu. —

Wenn man beide Keile genau geeicht hat, kann man an die Feststellung der Weißlichtfilter gehen. Man legt die Keile über-



einander und führt sie in die Leisten vor dem Spalt L_1 ein. Diese sind deshalb entsprechend hoch zu bemessen, gegebenenfalls muß man die Keile mit Zelluloid anstatt Glas abdecken. Jetzt beleuchtet man diesen Spalt mit der Lichtquelle, für die man das Weißlichtfilter herstellen will, und L_2 mit rein weißem Tageslicht. Es empfiehlt sich, beiden Spalten je eine Mattscheibe vorzuschalten; zu große Helligkeitsunterschiede beseitigt man durch einen Graukeil, den man in der erforderlichen Stellung der kräftigeren Lichtquelle vorschaltet. Jetzt verschiebt man den Rot- und Blaukeil so lange, bis L_1 ebenso wie L_2 gefärbt ist; man wird oft auf eine lange Geduldsprobe gestellt, wenn man peinlich arbeiten will. Man merkt bald, daß durch den Blaukeil die roten Strahlen gedämpft werden und das Gesichtsfeld deutlich von orange in grün umschlägt; das Grün ist wiederum durch den Rotkeil zurückzuhalten. Ist die gleiche Färbung beider Spalten erreicht, kann man an den Skalen beider Keile sofort die Farbstoffdichten ablesen, die über L_1 stehen, und in diesen Dichten kann das Weißlichtfilter sofort gegossen werden. Ich habe z. B. für Metallfadenlampen Toluidinblau 1,65 + Echtrot 0,25 gefunden; die Lampe brannte, wie gewöhnlich, mit etwa 6% Überspannung. Ich habe das Filter zur Keilsensitometrie benutzt und dieselben Werte erhalten, die Hübl in der „Orthochromatischen Photographie" angibt. Das beweist die Richtigkeit des von mir eingeschlagenen Verfahrens. Aber noch für andere Zwecke lassen sich die Farbkeile benützen.

Fortsetzung folgt.

(Eingegangen am 19. Oktober 1921.)

Photochemische Studien.

XIII. Photopolymerisation von Vinylchlorid und das Problem des Kautschuks.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Joh. Plotnikow.

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung.

Die ungesättigten organischen Verbindungen der Äthylen- und Azetylenreihe polymerisieren sich im Lichte zu Ölen, Harzen, Kautschucken, die eine große technische Bedeutung besitzen. Aus diesem Grunde ist ein näheres Studium dieser Reaktionsklasse von Interesse; über die Klassifikation dieser Vorgänge und die entsprechende Literatur findet der Leser in meinem Lehrbuche ausführlich berichtet[1]; deshalb wird hier darauf nicht näher eingegangen. Es lag nahe den allereinfachsten Körper dieser Klasse, nämlich das Äthylen, als Objekt der Untersuchung zu wählen; die Probeversuche ergaben aber, daß die Polymerisation sehr langsam vor sich geht und keine einheitlichen Produkte liefert, so daß Äthylen als Objekt für eine quantitative photochemische Untersuchung nicht in Frage kommen konnte. Ersetzt man aber im Äthylen ein Wasserstoff durch Chlor, so erhält man Vinylchlorid $CH_2 = CHCl$, das im äußersten Ultraviolett der Quarzlampe sich leicht polymerisiert und ein einheitliches Produkt liefert. Aus diesem Grunde wurde diese Verbindung zur Untersuchung verwendet. Die ersten Anfänge dieser Untersuchung stammen aus den Jahren 1916—17 her, wo ich, durch die Untersuchungen von Ostromysslensky über die Herstellung des künstlichen Kautschuk durch Polymerisation der ungesättigten Verbindungen im Dunkeln angeregt, meinen damaligen Assistenten Prof. Peskow veranlaßt habe, diese Polymerisationen auch im Lichte einer quantitativen Untersuchung zu unterwerfen. Auch diese Untersuchung, wie viele andere, mußte aus bekannten Gründen im Frühjahr 1917 eingestellt werden, und erst im Herbste

[1]) Plotnikow, Lehrbuch der allgemeinen Photochemie. Seite 495—521. Berlin 1921.

1919, wo das für mich neugegründete photochemische Forschungslaboratorium bei der Agfa in Berlin genügend eingerichtet war, konnte ich diese Untersuchung weiter fortsetzen, um abermals im Oktober 1920 infolge meiner Berufung nach Agram sie zu unterbrechen. Da ich auch hier mit einer Neugründung des Instituts zu tun habe, so wird wiederum in meiner Arbeit eine ziemlich lange Pause entstehen müssen, und darum hielt ich es für ratsam, die bisher gewonnenen Resultate als vorläufige Mitteilung zu veröffentlichen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung kann man in zwei Teile einteilen. In dem ersten werden kurz die Resultate der qualitativen Untersuchung über die Eigenschaften des Photoproduktes mitgeteilt, und im zweiten die photokinetischen Messungen der Vinylpolymerisation, die nur als quantitative Vorversuche für die weitere Arbeit, die von mir fortgesetzt wird, betrachtet werden müssen.

Eigenschaften des Photoproduktes.

Die Photopolymerisation wurde entweder in alkoholischer oder in methylalkoholischer ausgeführt. Am besten geht sie in der methylalkoholischen Lösung vor sich. Es scheidet sich ein reiner weißer Niederschlag von einheitlicher Zusammensetzung ab. Diese Abscheidung erfolgt in reinen Lösungen nur im Lichte der Quarzlampe; weder Sonnenlicht, noch Uviollicht wirken auf diese Reaktion ein, was den ältern Angaben von Baumann (1872) widerspricht; die Gründe dieser Erscheinung werden weiter unten angegeben. Das reine Produkt läßt sich leicht abfiltrieren, mit Alkohol auswaschen und trocknen. Man erhält ein weißes, leichtes Mehlpulver, ähnlich dem Reispuder, das wenig in Alkohol, Methylalkohol, Azeton, mehr in Benzol, Monochlorbenzol, CS_2, CCl_4 u. a. und sehr leicht in Phenylazetat löslich ist.

Aus den gut lösenden Lösungsmitteln scheidet es sich nach Verdunsten als eine feste durchsichtige Filmhaut ab, die mit der Zeit ihre Elastizität verliert. Gelingt es durch irgendwelche Zusätze die Elastizität zu stabilisieren, so könnte diese Substanz zur Herstellung von Filmen verwendet werden. Die Firma Griesheim-Elektron hat in dieser Richtung schon Versuche gemacht, die aber noch zu keinem positiven Resultate geführt haben.

Der Grund dieses Mißerfolges ist darin zu suchen, daß man die leichtverdunstbaren Lösungsmittel verwendet hat. Sie geben zwar auch kolloidale Gemische, aus denen mit der Zeit die Lösungs-

mittel verdunsten, wodurch zugleich auch die elastischen Eigenschaften verloren gehen. Man muß zu diesen Lösungsmitteln noch Körper zugeben, die mit dem Photoprodukt auch kolloidale Gemische bilden, die aber nicht verdunsten; das Lösungsmittel muß hier sozusagen nur eine Vermittlungsrolle spielen. Wie groß die Adsorptionskraft und die mit ihr verbundene Fähigkeit, kolloidale Gemische zu bilden, ist, geht aus folgendem einfachen Versuche deutlich hervor. Stellt man unter eine Glasglocke eine Schale mit dem Pulver und eine andere mit Alkohol, so bedeckt sich über Nacht das Pulver mit Alkohol. Dieser Versuch zeigt, daß nicht nur die Adsorptionskraft, sondern auch die Geschwindigkeit des Vorgangs sehr groß ist.

Bei Methylalkohol scheint die Menge des adsorbierten Alkohols geringer zu sein. Diese Substanz wäre für den Kolloidchemiker ein dankbares Objekt für die quantitativen Untersuchungen der Adsorptionsvorgänge. Die Eigenschaften der kolloidchemischen Gemische variieren in hohem Grade je nach den angewandten Stoffen, den Konzentrationsverhältnissen, Bearbeitungsmethoden (Kneten, Pressen, Schmelzen) usw.

Man erhält Gallerten, wachsartige, vaselinartige und plastische Massen. Zur Illustration der Verhältnisse sind hier die ausgeführten Versuche kurz tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 1.

Wachsartige Massen.

Mit ca. 40% Cedernöl (schönes gelbes Wachs)
„ „ 30% Rizinusöl (weißgraue Masse, wenig klebrig)
„ „ 40% alten franz. Terpentin (gelbes Wachs)
„ „ 65% Kienöl (gelbes Wachs)
„ „ 60% Kampher („ „)
„ „ 60% Copaivabalsam (dunkle Masse)

Vaselinartige Massen.

„ „ 70—75% Rizinusöl (weißgrau)
„ „ 75% Kienöl (gelber Brei)

Gallerten.

„ „ 50—72% Anilin (gelborangegefärbt)
„ „ 70—85% Tetralin („)

Feste Massen.

Elastische.

„ „ 40% Tetralin (dunkle Massen)
„ „ 50% Peruviabalsam („ „)
„ „ 23% Rosmarinöl („ „)

Filme, Lacke, Firnisse beim Eintrocknen aus den Lösungen von Benzol, Monochlorbenzol, Phenylazetat bei Zusatz von Elemyharz, Guttapercha, Peruviabalsam u. and.

Harte.

Mit ca.	47 %	Copaivabalsam	(dunkle Massen)
„ „	40 %	Naphthalin	(„ „)
„ „	50 %	Zimmtsäure	(„ „)
„ „	50 %	Benzoesäure	(„ „)
„ „	30 %	Phenol	(„ „)
„ „	20 %	Steinkohlenteer	(„ „)
„ „	30—50 %	Guttapercha	(„ „)
„ wenig		Anethol	(„ „)

Mit natürlichem Wachs, Leinöl, Mohnöl, Rüböl, Paraffinöl, Paraffin vermischt sich die Substanz garnicht. Es erweckt den Eindruck, als ob nur die zyklischen Verbindungen diese Substanz auflösen und mit ihr sich kolloidal vermischen können.

Mit Wasser gekocht wird das Pulver hart; erinnert an Eischale; verliert aber seine Eigenschaft, sich mit dem oben erwähnten Körper zu vermischen, nicht.

Diese orientierenden Versuche zeigen uns zur Genüge die wertvollen kolloidchemischen Eigenschaften des Photoproduktes, deren weitere systematische Untersuchung ein theoretisches und auch ein technisches Interesse haben kann.

Zum Schluß sei noch auf eine Eigenschaft des Photoproduktes aufmerksam gemacht. Es wurde oben angegeben, daß es in Alkohol wenig löslich ist. Ist aber in der Lösung freies Vinylchlorid vorhanden, so löst sich etwas mehr von dem Photoprodukte auf, wahrscheinlich infolge der Bildung von löslichen Komplexverbindungen. Durch Zusatz von Wasser wird wieder das Photoprodukt gefällt. Außerdem wird das Vinylchlorid von dem Photoprodukt sehr stark adsorbiert, wodurch die vollständige Ausbeute und Umwandlung des Vinylchlorids gehemmt wird. Je länger die Belichtung dauert und je tiefer die Versuchstemperatur ist, desto größer ist die Ausbeute.

Der starke voluminöse Niederschlag zerstreut das Licht und schwächt somit die Lichtwirkung ab, was die Ausbeute auch verringert. Bei der Herstellung des Photoproduktes in großem Maßstabe müssen alle diese Erscheinungen berücksichtigt werden, damit durch geeignete Versuchsanordnung die negativen Wirkungen derselben auf ein Minimum gebracht werden.

Aufgabe der wissenschaftlichen Untersuchung ist es, diese verwickelten Verhältnisse eingehend zu studieren, ohne deren eine zweckmäßige praktische Verwertung kaum möglich ist. Die im nächsten Kapitel beschriebenen Versuche stellen, wie gesagt, nur buantitative Vorversuche für die weitere Forschung dar.

Kinetik der Photopolymerisation von Vinylchlorid.

Versuchsanordnung und Methode.

Infolge der noch mangelhaften Quarztechnik konnte ich nicht die Lichtthermostatenmethode mit äußerer Belichtung anwenden, mußte vielmehr die mit innerer Belichtung heranziehen. Ein solches Lichtthermostat ist von mir ausgearbeitet und in dem Lehrbuche (s. S. 128, Fig. 24 A) beschrieben worden. Hier soll deshalb nur die schematische Zeichnung (Fig. 1) des angewandten Apparates angegeben

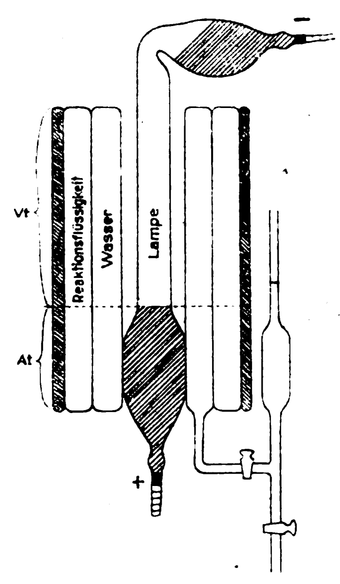


Fig. 1.

werden. Das Reaktionsgefäß besteht aus einem dreiwandigen Quarzzylinder. Durch das nach innen zugekehrte Gefäß fließt destilliertes Wasser von konstanter und bestimmter Temperatur; in dem zweiten Gefäß, das mit einer Pipette verbunden ist, befindet sich die Reaktionsflüssigkeit. Von außen ist das Gefäß mit einem Schutzmantel umgeben, um es gegen äußere Temperaturschwankungen zu schützen. Das Mischen wird durch das Durchblasen der Luft in bestimmten Zeitintervallen, gewöhnlich kurz vor der Abnahme der Flüssigkeit zur Messung, bewirkt.

Nach jedem Versuch mußte das Reaktionsgefäß sorgfältig gereinigt werden. Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, wird nicht die ganze Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit vom Lichte der

Quarzlampe belichtet, sondern der Teil a_t derselben bleibt vom Quecksilber der Lampe bedeckt und bildet einen Dunkelraum, wo keine Lichtreaktion stattfindet. Dieser Dunkelraum bleibt während des Versuches nicht konstant, sondern vergrößert sich infolge des Überdestillierens des Quecksilbers von oben nach unten.

Weiter wird die belichtete Oberfläche auch infolge der Abpipettierung bei Messungen verringert, so daß das belichtete Volum V_t zur Zeit t gleich

$$V_t = V_0 - a_t - L_t$$

sein wird, wo V_0 — das gesamte Volum der Reaktionsflüssigkeit, a_t das zur Zeit t dunkle Volum und L_t — das Volum, das nach dem Abpipettieren in dem Zeitintervall t verloren gegangen ist, bedeuten. Die Bestimmung aller dieser Volumina geschah mittels Quecksilber. Zur Erläuterung sei hier die Bestimmung an einem Reaktionsgefäß angegeben.

Das dunkle Volum a_a betrug vor der Belichtung 55 ccm und nach der Belichtung war $a_e = 68{,}8$ ccm, d. h. daß während der 6-stündigen Belichtung 13,8 ccm überdestilliert wurden. Pro Stunde macht das eine Volumveränderung von 2,3 ccm aus; man muß aber in Betracht ziehen, daß diese Veränderung erst am Ende jeder Stunde erreicht wird. Die gleichmäßige Belichtung erfolgt aber während der ganzen Stunde. Bei der Korrektion müssen wir deshalb den Mittelwert der Stundenveränderung nehmen, angenommen, daß die Veränderung linear erfolgt und daß das Reaktionsgefäß streng zylindrisch ist. Die Korrektion h wird demzufolge gleich $h = 1{,}15$ ccm sein und das Volum a_t wird demzufolge gleich

$$a_t = a_0 + h\,t$$

sein. Daraus läßt sich die Änderung des Volums a_t für dies Gefäß mit der Zeit folgendermaßen berechnen:

t^h	a_t
0	55
1	56,2
2	57,3
3	58,5
4	59,6
5	60,8
6	61,9

Die weitere Volumveränderung erfolgt, wie gesagt, durch Abpipettierung. Zu jeder Messung wurden 10 ccm genommen. Zu gleicher Zeit geht bei der Einstellung und nach dem Ablassen der Flüssigkeit eine geringe Menge Flüssigkeit verloren, die gesondert

gesammelt wurde und deren Volum m ccm ausmacht. Pro Stunde wird der Verlust gleich $p = m/6$ sein und der gesamte Verlust nach jeder Pipettierung $10 + p$. Für eine beliebige Stunde wird sich die Volumveränderung L_t gleich:

$$L_t = (10 + p)(t - 1)$$

ergeben.

Wenn das Reaktionsgefäß zylindrisch ist, so muß das Volum der Oberfläche S proportional sein, so daß wir die Korrektion von S durch V ersetzen können. Wir bestimmen die gebildete Menge des Photoproduktes x auf die Weise, daß wir die der Pipette entnommenen 10 ccm in ein Wägegläschen bringen, in einem Vakuumexikator eintrocknen lassen und bis zur Gewichtskonstanz wägen. Diese Menge x ist aber kleiner als die, die wir erhalten hätten, falls keine Veränderung der Belichtungsoberfläche stattgefunden hätte.

Deshalb müssen wir eine Korrektion einführen. Dieselbe ist laut den auf der Seite 199 meines Lehrbuchs abgeleiteten Formel gleich:

$$\beta = 1 + \frac{a_t}{v_t};$$

a_t und v_t können wir auf die eben angegebene Weise bestimmen und somit auch die Korrektion berechnen.

Da bei den Versuchen mehrere Reaktionsgefäße verwendet wurden, so mußte für jedes Gefäß und für jeden Versuch das Korrektionsglied β bestimmt werden. Es ist klar, daß die Korrektion nur streng richtig gewesen wäre, falls die Gefäße streng zylindrisch wären und die Überdestillation von Quecksilber streng linear erfolgte; da beides nicht der Fall ist, so ist auch die Korrektur mit, wenn auch nicht großen, Fehlern behaftet. Es ist selbstverständlich, daß während des Versuches für Konstanz der Lichtintensität und der Versuchstemperatur gesorgt wurde. An die Lampe waren ein Amperemeter und ein Voltmeter angeschlossen.

Geschwindigkeitsmessungen.

Die erste Frage, die entsteht, ist die über die Formel, nach der der Reaktionsverlauf berechnet werden muß. Diese können wir wiederum erst dann bestimmen, wenn wir den Mechanismus der Reaktion kennen. In den meisten Fällen ist es sehr schwer, den Mechanismus zu bestimmen und es gibt kaum eine photochemische Reaktion, bei der derselbe einwandfrei festgestellt ist. In



unserem Falle liegen die Verhältnisse besonders kompliziert vor. Nach Ostromysslensky soll sich Vinylchlorid nach folgendem Schema polymerisieren:

$$16(CH_2 = CHCl) = (CH_2 : CHCl)_{16},$$

wobei sich eine Ringstruktur bildet. Diese Ringstruktur soll der des Kautschuks gleich sein oder mit anderen Worten: Wir erhalten hier ein Kautschukchlorid. Gelingt es das Chlor zu entfernen ohne die Ringstruktur zu verändern, so müssen wir auf einfache Weise zu reinem Divinylkautschuk gelangen. Und da die Herstellung des Kautschukchlorids auf photochemischem Wege, wie wir weiter unten sehen werden, sehr einfach vor sich geht, so war es lohnend, diesen Weg näher zu erforschen.

Nun entsteht die Frage: Auf welche Weise erfolgt die Polymerisation unter Bildung eines Ringes? Verbindet sich ein aktiviertes Molekül mit einem nicht inaktivierten zu einem kleinen Ring und verbindet sich dieses weiter zu größeren Ringen, oder reagieren zwei aktivierte Moleküle miteinander oder bilden sich von Anfang an größere Ringe und wie? Das sind alles Fragen, auf die wir zurzeit keine Antwort geben und über die wir sogar keine Vermutungen aussprechen können.

Es bleibt nur der Weg des Experimentes offen. Aber auch der ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Wie aus meinen theoretischen Überlegungen zu ersehen ist[1], ist das Kapitel über die Polymerisation am ungenügendsten ausgearbeitet und ist auch am schwersten zu behandeln, weil jegliche experimentelle Anhaltspunkte dazu fehlen. Wir wissen, daß, um eine Reaktion quantitativ zu erforschen, man in erster Linie im monochromatischen Lichte und in dem für das einwirkende Licht durchlässigem Medium, arbeiten muß. Beides trifft hier nicht zu, weil erstens, wie spektrographische Messungen mit dem großen Hilgerapparat gezeigt haben, das Vinylchlorid im äußersten Ultraviolett absorbiert, wo wir noch kein monochromatisches Filter besitzen und zweitens, weil das Lösungsmittel (die Alkohole) auch dieselben Strahlen absorbieren; drittens konnte man auch nicht die Absorptionskonstanten bestimmen. Also von einer strengen wissenschaftlichen quantitativen Untersuchung konnte vorläufig keine Rede sein.

Man kann sich sogar im voraus kein Bild machen, wie der

[1]) Siehe Lehrbuch, S. 185—192.

Reaktionsverlauf aussehen könnte. Darum blieb kein anderer Weg übrig, als der des tastenden Experimentes.

Weiter unten sind eine Reihe von Versuchen angegeben, die uns zeigen, daß, wenn die Konzentration von Vinylchlorid nicht zu groß ist, der Verlauf praktisch linear erfolgt und befriedigende Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhält, was die verschiedenen Messungen miteinander zu vergleichen gestattet. Daß aber dieser Verlauf nicht dem realen Vorgang entspricht, geht daraus hervor, daß diese Konstante von der Anfangskonzentration abhängig ist, was nicht sein dürfte, falls die Reaktion tatsächlich nullter Ordnung gewesen wäre.

Der starke Abfall der Geschwindigkeit bei höheren Konzentrationen kann durch zu starke Lichtzerstreuung infolge der Ausscheidung der großen Mengen von Photoprodukten erklärt werden.

Für die lineare Reaktion der nullten Ordnung erhalten wir die gebildeten Mengen gleich:

$$x = \frac{KJ}{p} t,$$

wo K die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, J die Lichtintensität und p die Schichtdicke bedeuten. x muß mit dem Korrektionsfaktor $\beta = 1 + \frac{a_t}{v_t}$ multipliziert werden. $\frac{KJ}{p}$ können wir einfachheitshalber durch K ersetzen. Dann erhalten wir

$$K = \frac{\beta x}{t}.$$

Zur Illustration geben wir den ersten Versuch vollständig wieder. Die Versuche waren in 99%igem Alkohol ausgeführt.

Tabelle 2.

v_0 = 210 ccm, Konz. von Vinylchlorid c = 14,4 g pro Lit., m = 10, i = Stromstärke, E = Potential an den Lampenelektroden, W = Watt, x = Gramm pro 10 ccm der Photoprod.

t^h	T^0	i	E	W	x
0	21,5	3,2	53	169,6	0
1	21,6	3,2	48	153,6	0,0196
2	21,9	3,3	47	155,1	0,0386
3	21,8	3,2	48	153,6	0,0551
4	21,6	3,2	48	153,6	0,0694
5	20,7	3,4	43	146,2	0,0836
6	21,5	3,2	45	148,2	0,0874
	Mittel 21,5			Mittel 154,3	

t^h	a_t	L_t	$a_t + L_t$	$v_t = v_0 - a_t - L_t$	$\beta = 1 + \frac{a_t}{v_t}$	βx	$K \cdot 10^3$
0	55	0	55	—	—	—	—
1	56,2	0	56,2	153,8	1,36	0,02666	27
2	57,3	11,67	69,0	141,0	1,41	0,05443	27
3	58,4	23,34	31,7	128,3	1,45	0,07990	27
4	59,6	35,01	94,6	115,4	1,51	0,10479	26
5	60,8	46,68	107,5	102,5	1,60	0,13376	27
6	61,9	58,35	120,2	89,8	1,69	0,14771	25
						Mittel	27

Tabelle 3.

$v_0 = 204$ ccm, $m = 12$ ccm, $T = 21,2^0$, $W = 154$, $c = 7,2$ g pro Lit.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0104	1,39	0,01435	14
2	0,0128	1,45	0,02831	14
3	0,0270	1,52	0,03996	13
4	0,0318	1,62	0,04929	12
5	0,0344	1,74	0,05642	11
6	0,0378	1,90	0,06615	11
			Mittel	13

Tabelle 4.

$v_0 = 205$ ccm, $m = 12$ ccm, $T = 21,3^0$, $W = 150$, $c = 28,76$ g pro Lit.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0388	1,39	0,05314	53
2	0,0734	1,45	0,10496	52
3	0,0984	1,52	0,14563	49
4	0,11880	1,62	0,18414	46
5	0,13200	1,74	0,21650	43
6	0,14470	1,90	0,25323	42

Tabelle 5.

$v_0 = 250$ ccm, $m = 38$ ccm, $W = 159,6$, $c = 99,2$ g pro Lit.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0477	1,33	0,063441	63
2	0,0660	1,38	0,091080	45
3	0,0682	1,43	0,097526	32
4	0,0709	1,49	0,105641	26
5	0,0717	1,58	0,113286	23
6	0,0796	1,70	0,135320	23

Tabelle 6.

$v_0 = 210,5$ ccm, $m = 28,5$ ccm, $W = 163,2$, $T = 21,6^0$, $c = 49,6$ g pro Lit.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0412	1,37	0 056444	56
2	0,0814	1,42	0,115588	58
3	0,1062	1,48	0,157176	52
4	0,1147	1,56	0,178932	45
5	0,1261	1,67	0,210587	42
6	0,1342	1,83	0,245586	41

Wie schon erwähnt wurde, entspricht die nullte Ordnung nicht dem tatsächlichen Vorgang. Aber diese Versuche geben auch keine Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Berechnung von den Formeln für 1. oder 2. Ordnung. Diese Versuche werden mit einer Lampe gemacht.

Einfluß der Temperatur.

Die in den Tabellen 7 und 8 angebenen Versuche für zwei verschiedene Temperaturen ergaben den kleinen Temperaturkoeffizienten 1,03, was die Zugehörigkeit dieser Reaktion zu der 1. Gruppe meiner Klassifikation[1]) beweist. An anderer Stelle wurde die Meinung ausgesprochen, daß hier die photoaktive Komponente das Chloratom ist. Dasselbe besitzt zwei Streifen der photochemischen Absorption; einen im sichtbaren Teile mit dem Temperaturkoeffizienten 1,4 und den zweiten im äußersten Ultraviolett mit dem TK. = 1,03. Da hier der zweite Streifen in Betracht kommt, so mußte man diesen Wert des TK. schon im voraus erwarten, was, wie wir sehen, auch tatsächlich zutrifft.

Tabelle 7.

$v_0 = 211$ ccm, $m = 17$ ccm, $W = 155,2$, $c = 30,2$ g, $T = 15,2^0$.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0222	1,36	0,030192	30
2	0,0437	1,41	0,064239	32
3	0,0599	1,46	0,087454	29
4	0,0706	1,53	0,108018	27
5	0,0827	1,62	0,133974	27
6	0,0137	1,73	0,162101	27
			Mittel	29

Tabelle 8.

$v_0 = 206,5$ ccm, $m = 9,5$ ccm, $W = 153,1$, $c = 30,2$ g, $T = 25,2^0$.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0205	1,37	0,028085	28
2	0,0459	1,42	0,065178	32
3	0,0631	1,47	0,092757	31
4	0,0778	1,53	0,119034	30
5	0,0909	1,61	0,146349	29
6	0,0973	1,72	0,167356	28
			Mittel	30

[1]) Siehe Lehrbuch, Seite 64, 67.

Der Temperaturkoeffizient

$$TK = \frac{20}{30} = 1{,}03.$$

Katalytische Einflüsse.

Die Reaktion geht nur im äußersten Ultraviolett vor sich, d. h. nur ein sehr geringer Teil des Quecksilberspektrums wird photochemisch ausgenutzt. Es wäre sehr erwünscht, durch Katalysatoren die Reaktion zu beschleunigen und, wenn möglich, auch gegen andere Wellenlängen, besonders gegen sichtbares Licht, empfindlich zu machen. Glückte es, so wäre man imstande, die Photopolymerisation im Sonnenlichte zu verwirklichen, was technisch von großer Bedeutung wäre. Die Theorie der photochemischen Valenz gibt uns die Wege, wie und wo man die Katalysatoren zu suchen hat. In erster Linie müssen die Verbindungen der mehrwertigen Elemente, die noch viel freie Valenzen übrig haben, geprüft werden. Als solche kommen in Betracht die Verbindungen der Elemente Fe, CO, Ni, Mn, V, Cu Ur, Halogene usw.

Daß CCl_4 katalytisch wirkt, hat schon Peskow zufällig noch im Jahre 1916 gefunden. Deshalb habe ich mit diesem Katalysator die Versuche begonnen und die Resultate sind weiter unten angeführt, die aber nichts besonderes ergeben haben.

Nachher wurden die Salze der oben genannten Metalle geprüft. Es hat sich erwiesen, daß sie alle die Reaktion mehr oder wenig beschleunigen und zwar im Sonnenlichte. Als enorm starker Katalysator für das Sonnenlicht haben sich alle Uranylsalze erwiesen, so daß es tatsächlich gelungen ist, eine einfache Methode der Herstellung des Photoproduktes im Sonnenlichte in großen Mengen auszuarbeiten. Dieses Verfahren ist von der Agfa in Berlin zum Patent angemeldet worden. Das Produkt bildet sich in ganz reinem Zustande ohne Begleitung irgendwelcher klebriger oder öliger Nebenprodukte. Von größtem Interesse wäre es, den photochemischen Mechanismus dieser interessanten Katalyse näher zu erforschen. Leider, wie erwähnt, mußte die Untersuchung unterbrochen werden.

Gleichzeitig wurde auch der Einfluß verschiedener Medien auf diese Reaktlon studiert; die Resultate sind weiter unten angegeben. Gehen wir zur Beschreibung der katalytischen Versuche über.

Alle Versuche wurden mit 2,5 %iger Lösung von Vinylchlorid in 99 %igem Alkohol bis 21° ausgeführt.

Tabelle 9.

Ohne Katalysator. $v_0 = 249,5$ ccm, $m = 36$ ccm, $W = 154,3$.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0158	1,33	0,02101	21
2	0,0317	1,37	0,04343	22
3	0,0453	1,43	0,06478	22
4	0,0557	1,49	0,08300	21
5	0,0654	1,57	0,10270	21
6	0,0720	1,69	0,1217	20
				Mittel 21

Tabelle 10.

Kat. CCl_4—0,0002 norm. $v_0 = 219$ ccm, $m = 57$ ccm, $W = 148$.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0160	1,35	0,0216	22
2	0,0221	1,40	0,0309	16
3	0,0325	1,48	0,0481	16
4	0,0391	1,59	0,0622	16
5	0,0435	1,76	0,0766	15
6	0,0470	2,03	0,0954	16

Tabelle 11.

Kat. CCl_4—0,002 norm. $v_0 = 249,5$ ccm, $m = 52,5$ ccm, $W = 144$.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0176	1,33	0,02341	23
2	0,0294	1,38	0,04057	20
3	0,0397	1,44	0,05717	19
4	0,0486	1,52	0,07387	19
5	0,0594	1,63	0,08867	18
6	0,0584	1,79	0,10454	17

Tabelle 12.

Kat. CCl_4—0,02 norm. $v_0 = 219$ ccm, $m = 42$, $W = 152,8$.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0330	1,34	0,04422	44
2	0,0476	1,40	0,06664	33
3	0,0566	1,47	0,08320	28
4	0,0625	1,57	0,09812	25
5	0,0658	1,71	0,11252	23
6	0,0678	1,94	0,13153	22

Tabelle 13.

Kat. CCl_4—0,2 norm. $v_0 = 249,5$, $m = 42$ ccm, $W = 152,8$.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0367	1,33	0,04881	49
2	0,0637	1,38	0,08791	44
3	0,0772	1,43	0,11040	37
4	0,0902	1,50	0,13530	34
5	0,0962	1,60	0,15392	31
6	0,1006	1,73	0,17404	29

Tabelle 14.

Kat. CBr_4—0,002 norm. $v_0 = 218$ ccm, $m = 62$ ccm, $W = 153,6$.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0240	1,35	0,03240	32
2	0,0321	1,41	0,04526	23
3	0,0410	1,50	0,06150	20
4	0,0458	1,61	0,07374	18
5	0,0502	1,80	0,09036	18
6	0,0533	2,13	0,11353	19

Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, daß CCl_4 und CBr_4 tatsächlich katalytisch wirken, aber ihre katalytische Wirkung nimmt mit der Zeit rasch ab. Da direkte Belichtung von CCl_4 und CBr_4 mit Quarzlicht eine Zersetzung derselben unter Freiwerden von Halogenen hervorruft, so kann die Abnahme der katalytischen Wirkung darauf zurückgeführt werden.

Einfluß des Lösungsmittels.

Tabelle 15.

Azeton. $v_0 = 210$ ccm, $m = 26$ ccm, $W = 152,1$, $c = 80$ g pro Lit., $T = 21,2^0$.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0140	1,37	0,01918	19
2	0,0334	1,41	0,04709	23
3	0,0477	1,48	0,07060	23
4	0,0620	1,55	0,09610	24
5	0,0755	1,66	0,12533	25
6	0,0878	1,81	0,15892	26
				Mittel 223

Tabelle 16.

Benzol. $v_0 = 213$ ccm, $m = 17$ ccm, $T = 20,5^0$, $W = 158,3$, $= 30$ g.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0014	1,36	0,001904	1,9
2	0,0028	1,40	0,003920	2,0
3	0,0043	1,43	0,006233	2,1
4	0,0061	1,52	0,009272	2,3
5	0,0056	1,60	0,003960	1,8
6	0,0064	1,71	0,010944	1,8
				Mittel 2,0

Tabelle 17.

Methylalkohol. $v_0 = 214$ ccm, $m = 26$ ccm, $T = 20,4^0$, $W = 156$, $c = 30$ g.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0122	1,36	0,0166	17
2	0,0322	1,40	0,0451	22
3	0,0450	1,46	0,0657	22
4	0,0534	1,53	0,0817	26
5	0,0645	1,63	0,1051	21
6	0,0736	1,77	0,1303	22
				Mittel 21

Tabelle 18.

Äther. $v_0 = 209$ ccm, $m = 31$ ccm, $T = 20.5°$, $W = 150,9$, $c = 30$ g.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0118	1,35	0,0162	16
2	0,0205	1,42	0,0291	15
3	0,0296	1,47	0,0441	15
4	0,0370	1,57	0,0581	15
5	0,0433	1,70	0,0736	15
6	0,0501	1,87	0,0937	16
			Mittel	15

Tabelle 19.

Toluol. $v_0 = 247$ ccm, $m = 23$ ccm, $T = 20,7°$, $W = 148,7$, $c = 44,4$ g.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0012	1,34	0,00161	1,6
2	0,0026	1,38	0,00359	1,8
3	0,0037	1,40	0,00525	1,8
4	0,0036	1,48	0,00533	1,3
5	0,0039	1,51	0,00604	1,2
6	0,0042	1,63	0,00685	1,1
			Mittel	1,5

Tabelle 20.

Tetrachlorkohlenstoff. $v_0 = 249$ ccm, $m = 21$, $T = 21,3$, $W = 153,2$, $c = 43$ g.

t^h	x	β	βx	$K \cdot 10^3$
0	—	—	—	—
1	0,0649	1,52	0,0986	99 (x)
2	0,1093	1,57	0,1727	86
3	0,1363	1,65	0,2235	75
4	0,1525	1,72	0,2638	66
5	0,1641	1,84	0,3019	60
6	0,1774	1,98	0,3513	59

In CS_2 erfolgt überhaupt keine Polymerisation. In Benzol hat sich ein ölartiges Produkt statt des normalen gebildet. In gewöhnlichem Alkohol bildet sich auch in geringen Mengen eine klebrige Substanz. Dagegen geht in Methylalkohol die Reaktion am glattesten von statten. Zusatz von Wasser zu Alkohol wirkt stark negativ. Der Übersichtlichkeit wegen sind die obigen Resultate in der Tabelle 21 zusammengestellt, wobei die Konstanten auf $c = 30$ g und $W = 150$ umgerechnet wurden. Beim Versuch 20 wurde der erste Wert 99 genommen. Hier sieht man auch eine starke Abnahme der Konstante, die auch auf eine Zersetzung von CCl_4 zurückgeführt werden kann, was auch eine Änderung der Vinylchloridkonzentration zur Folge haben könnte.

Tabelle 21.

	$K \cdot 10^3$		$K \cdot 10^3$
CS_2	0	Äther	15
Toluol	1	Methylalkohol	20
Benzol	2	Äthylalkohol	25
Azeton	9	CCl_4	68

Da Methylalkohol viel durchlässiger für Ultraviolett ist als Äthylalkohol, so mußte man eigentlich eine größere Geschwindigkeit erwarten. Vielleicht ist die größere erhaltene Konstante für letzteren darauf zurückzuführen, daß bei Äthylalkohol sich geringe Mengen einer klebrigen Substanz bilden. Ob die als ein Nebenpolymerisationsprodukt oder als Resultat von Alkoholveränderung im Lichte aufzufassen ist, bleibt offen.

Zum Schluß seien noch die Löslichkeitsverhältnisse von Vinylchlorid in Alkohol und in wäßrigen Lösungen mitgeteilt.

Tabelle 22.

Lösung Alkohol in Wasser in %	Vinylchlorid in g pro 100 ccm bei 25°
99	10,0
80	3,7
60	2,5
40	0,7
20	0,4

Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 23.

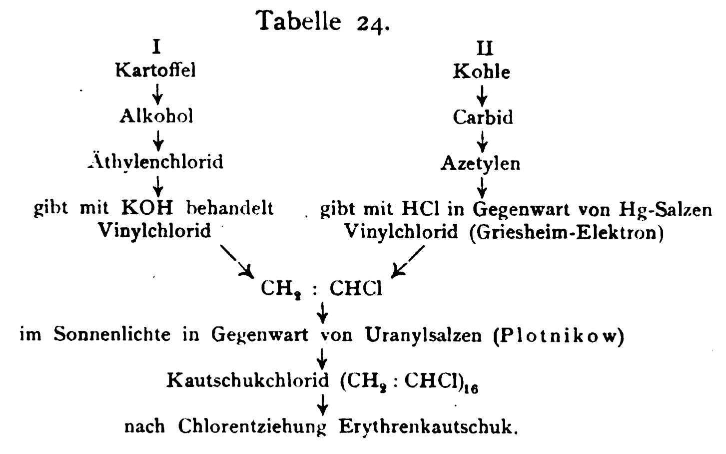
Alkohol 99%. Vinylchlorid pro 100 ccm	Temperatur
45	2°
10	25°
4	50°

Allgemeine Betrachtungen.

Nach Ostromysslensky kann man durch Bearbeitung des Vinylchloridkautschuks mit Zink oder Magnesium in alkoholischen Lösungen denselben in reinen Divinylkautschuk (Erythrenkautschuk) verwandeln. Dieser Laboratoriumversuch müßte noch weiter nachgeprüft und technisch ausgearbeitet werden. Gelänge es auf diese Weise den reinen Kautschuk zu bekommen, so wären wir im Besitz einer sehr einfachen Methode, Kautschuk auf photochemischem Wege herzustellen. Es entsteht weiter die Frage: Aus welchen Rohstoffen ist das Vinylchlorid herzustellen? Die nachfolgende Tabelle 24 gibt uns in einfacher und anschaulicher Weise die Antwort darauf.

Je nachdem was billiger ist, Kartoffel oder Kohle, kann man den einen oder den anderen Weg zur Herstellung von Vinylchlorid verwenden. Vorzuziehen ist der erste Weg, weil es sich hier um direkte Ausnutzung des Sonnenlichtes handelt. Das Griesheim-Elektron-Patentverfahren müßte technisch auch noch ausgearbeitet werden.

Tabelle 24.



Kurze Zusammenfassung und Schluß.

Die Hauptergebnisse dieser Untersuchung können kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Vinylchlorid polymerisiert sich im Gegensatz zu Äthylen in Lösungsmitteln im äußersten Ultraviolett sehr leicht zu einem einheitlichen Produkte, wobei das Chloratom hier als ein innerer Katalysator wirkt.

2. Der Mechanismus des Reaktionsverlaufs konnte vorläufig nicht festgestellt werden.

3. Der Temperaturkoeffizient hat sich gleich 1,03 erwiesen.

4. Von allen Lösungsmitteln am geeignetsten haben sich Methyl- und Äthylalkohol erwiesen.

5. Die Salze von Mn, Co, Ni, Cu, V machen die Reaktion auch gegen sichtbares Licht empfindlich. Das CCl_4 wirkt im Ultraviolett beschleunigend.

6. Am stärksten wirken die Uranylsalze, so daß ein Verfahren der Herstellung des Photoproduktes in großen Mengen im Sonnenlichte ausgearbeitet wurde.

Diese Untersuchung wurde vom Oktober 1919 bis Oktober 1920 in dem photochemischen Forschungslaboratorium der Agfa in Berlin ausgeführt. Dem Vorstande desselben spreche ich für die mir gegebene Arbeitsmöglichkeit meinen Dank aus. Ebenso danke ich auch meinem dortigen Assistenten Herrn Dr. Gilbert Book für die treue Hilfe bei der Arbeit.

Agram, den 23. August 1921.

Kgl. Technische Hochschule. Physik.-Chem. Institut.

(Eingegangen am 25. August 1921.)

Photochemische Studien.

XIV. Über photochemische Grundgesetze.

(Kritische Betrachtungen.)

Von

J. Plotnikow.

Mit 1 Figur im Text.

In der letzten Zeit wird sehr viel Aufmerksamkeit der Einsteinschen photochemischen Formel geschenkt. Sie wurde a priori als allgemein gültiges photochemisches Äquivalentgesetz bezeichnet und manche, wie z. B. F. Weigert[1]), gingen sogar so weit, die früheren photochemischen Gesetze als abgeschafft zu erklären. Versuchen wir hier den Inhalt dieser Formel näher zu analysieren und ihr Gültigkeitsbereich an vorhandenen Tatsachen zu bestimmen.

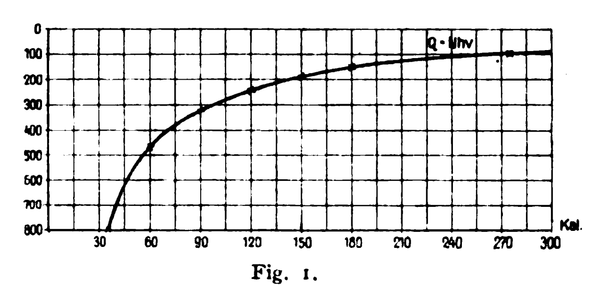


Fig. 1.

Was besagt uns diese Formel? Sie sagt uns, daß eine jede Molekel bei Lichteinwirkung die Energie:

$$e = h\nu$$

aufnehmen muß (h bedeutet die Plancksche Konstante, ν die Schwingungszahl). Nimmt man ein Mol, so muß die verwendete Energie gleich:

$$Q = Nh\nu$$

sein (N bedeutet die Avogadro-Loschmidtsche Konstante).

Rechnen wir diese Energie in Kalorien um, so erhalten wir für jede Wellenlänge eine bestimmte Zahl von Kalorien, die dem Körper vom Lichte zugeführt wird und von ihm aufgenommen werden muß. Zur Anschaulichkeit stellen wir diese Verhältnisse in Form eines Diagramms (Fig. 1) dar. Auf der Abszisse sind die großen Kalorien und auf der Ordinate die Wellenlängen angegeben.

[1]) Weigert, Zeitschr. f. Phys. V. 421. 1921.

Wir erhalten eine hyperbolische Kurve, die asymptotisch sehr schnell der Unendlichkeit zustrebt.

Die Kurve ist nach der berechneten Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

Wellenlänge in $\mu\mu$	$Q = Nh\nu$ (in groß. Kal. abgerundet)
800	35
700	40
600	47
500	56
400	70
300	93
200	140
100	279
1	$3 \cdot 10^4$
0,1	$3 \cdot 10^5$
0,01	$3 \cdot 10^6$
0,001	$3 \cdot 10^7$

Das äußerste Ultraviolett von der Wellenlänge etwa 100 $\mu\mu$ trägt mit sich etwa 300000 cal und die Röntgenstrahlen etwa 3000 Millionen Kalorien. Wir müssen demzufolge eine in der Richtung der kleineren Wellenlängen immer steigende photochemische Wirkung erwarten und im Gebiete der Röntgenstrahlen müßte sie so groß sein, daß keine Moleküle stand halten könnten und einfach zertrümmert werden müßten. In Wirklichkeit ist es aber nicht so, sondern die Intensität der photochemischen Wirkung wächst zwar nach dem Ultraviolett hin, fällt aber später wieder ab. Weiter besagt uns diese Formel, daß alle Atome, alle Reaktionen in allen Medien und bei allen Temperaturen[1]) mit derselben Geschwindigkeit vor sich gehen und dieselbe Energiemenge aufnehmen müßten. Das ist ein Unding. Wenn man von einem chemischen Gesetz reden will, so muß der Chemismus auch das führende Wort haben. In dieser Formel ist aber das chemisch-individuelle gar nicht vorhanden. Es ist ein rein photoelektrisches Gesetz, das zwangsweise auf photochemische Erscheinungen übertragen wurde. Man vergleicht es oft mit dem Faradayschen Gesetze der Elektrolyse.[2]) Aber da sind die Verhältnisse anders; da ist es mit der chemischen Valenz aufs engste verbunden und darum ist es auch ein elektro-

[1]) Über den Temperatureinfluß auf die Lichtreaktionen. Siehe mein Lehrbuch, Seite 58.

[2]) Weigert ging auf der Physikertagung in Jena sogar so weit, daß er die Einsteinsche Formel als Faraday-Einsteinsches Gesetz zu bezeichnen vorgeschlagen hat, was natürlich nur Staunen hervorrief.

chemisches und kein elektrophysikalisches Gesetz. Die Einsteinsche Formel ist auf der Annahme aufgebaut, daß für jedes Molekül ein Lichtquant genügt, um die photochemische Wirkung zu erzeugen. Wir haben aber keinen Grund, solche Beschränkung aufzuerlegen. Weiter wird angenommen, daß alle Moleküle aktiv werden; das ist auch nicht unbedingt notwendig und auch kaum wahrscheinlich. Die Reaktionen haben meistens einen schmalen Lichtabsorptionsstreifen, in dem sie photoaktiv sind; die Erfahrung lehrt, daß die Reaktion mit dem Anfang dieses Streifens beginnt, ihr Maximum, das mit dem Maximum der Absorption zusammenfällt, erreicht, und am Ende des Streifens wieder gleich Null wird. Und was ergibt uns die Kurve? Sie sagt, daß die Reaktion plötzlich anfangen und stark anwachsen und plötzlich abbrechen muß. Das ist wieder ein Unding.

Das Grotthus-van t'Hoffsche photochemische Absorptionsgesetz widerspricht diesen Tatsachen aber nicht. Im Grunde genommen erstreben die beiden Gesetze dasselbe Ziel; nämlich die umgesetzten Stoffmengen mit der absorbierten Lichtenergie in quantitative Beziehung zu bringen.[1])

Das erste tut es auf die Weise, indem es annimmt, daß die umgesetzten Stoffmengen der absorbierten Lichtenergie proportional sind. Der Proportionalitätsfaktor (die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante) stellt hier das individuelle chemische Charakteristikum der Reaktion dar.

Die Einsteinsche Formel setzt die beiden Energien einfach gleich, wodurch das individuelle verloren geht, und die Formel bleibt ebenso eine reine photoelektrische, wie sie früher war. Das kann nur als eine grobe Probe der quantentheoretischen Interpretation des Grotthus-van t'Hoffschen Gesetzes angesehen werden, die noch einer weiteren Bearbeitung und Vertiefung bedarf. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Versuche, die zur Prüfung dieser Formel angestellt worden sind, in knapper und anschaulicher Form zusammengestellt. Wie zu ersehen, kann von irgendwelcher Übereinstimmung keine Rede sein. Es müssen noch sehr, sehr viele, vom photochemischen Standpunkte aus einwandfreie Versuche, d. h. im streng monochromatischen Lichte, in einem von photochemischen Katalysatoren freiem Medium, und bei allen Wellenlängen des Absorptionsspektrums der photoaktiven

[1]) Weigert nimmt an (s. Zeitschr. f. Physik V, 421, 1921), daß diese Gesetze sich wiedersprechen; das ist ein großer Irrtum.

Komponente ausgeführt werden. Dann werden sich die Abweichungen von dieser einfachen Formel erst präzisieren lassen und die Möglichkeit ergeben, wenn nicht theoretisch, so wenigstens empirisch die quantentheoretische Form des photochemischen Absorptionsgesetzes abzuleiten.

Tabelle 2.

Die Einsteinsche Formel hat bei Photolyse von:

1.	H_2O_2	bei Wellenlängen		207, 230, 256, 280 [1])
2.	$PtCl_4(OH)_2H_2$	„	„	238, 254, 320, 546 [1])
3.	$K_3Co(C_2O_4)_3$	„	„	366, 405, 436 [1])
4.	KNO_3	„	„	207, 253, 282 [1])
5.	O_3	„	„	253 [2])
6.	NH_3	„	„	209 [3])
bei Vereinigungen von				
7.	$H_2 + Br_2$	„	„	500 [4])
8.	$H_2 + Cl_2$			blau-violette Strahlen
bei Polymerisation von:				
9.	$O_2 \rightarrow O_3$	„	„	209, 253 [5])

vollständig versagt.

Bei Substitution von:

10. $Cl_2 + CCl_3Br$	bei Wellenlängen	410	eine Abweichung	von	+ 11 % [6])
	„	„	449	„	„	„ + 22 %
11. Br_2 + Hexahydrobenzol	„	„	469	„	„	„ − 8 % [7])
	„	„	476	„	„	„ + 9 %

also eine mangelhafte Übereinstimmung ergeben. Bei der Reaktion Nr. 10 sind bei Zusatz von CCl_4 als Verdünnungsmittel die Abweichungen bis 90 % gestiegen. Das kann man auch so deuten, daß das CCl_4 mit Chlor reagiert und so den Reaktionsverlauf stört.[10])

Nur in 2 Fällen, nämlich bei Photolyse von:

12. HJ	bei Wellenlängen	207	eine Abweichung	von	− 1 % [8])
	„	„	253	„	„	„ + 4 %
	„	„	282	„	„	„ + 3 %
13. HBr	„	„	209	„	„	„ − 4 % [9])
	„	„	253	„	„	„ − 3,3 %

hat sich eine befriedigende Übereinstimmung ergeben.

[1]) Warburg, Sitz.-Ber. d. pr. Akad. LII. 1228. 1918.

[2]) „ „ „ „ „ XXXIV. 644. 1913.

[3]) „ „ „ „ „ XXXVI. 746. 1911.

[4]) L. Pusch, Zeitschr. f. Elektroch. **29**. 136. 1918.

[5]) Warburg, Zeitschr. f. Elektroch. **27**. 5, 133 1921; Sitz.-Ber. d. Akad. XXXIV. 827. 1914; XII. 216. 1912.

[6]) Noddack, Zeitschr. f. Elektroch. **27**. 359. 1921.

[7]) „ „ „ „ **27**. 359. 1921.

[8]) Warburg, Sitz.-Ber. d. Akad. XVI. 300. 1918.

[9]) „ „ „ „ XII. 304. 1916.

[10]) Plotnikow, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **19**. 22. 1919. Lehrbuch S. 80.

Wenn ich irgendeinem Physiker oder Chemiker gesagt hätte, daß das Faradaygesetz Abweichungen von etwa 10 bis 30% und noch mehr ergibt, dann hätte er sicherlich eingewendet, daß das doch kein Gesetz sein könne, im besten Falle sei es eine Annäherungsformel. Die Einsteinsche Formel wurde aber vom ersten Moment ihrer Entstehung an als Gesetz proklamiert und verwunderlicherweise wird sie immer noch so genannt. Die Forscher, die sich mit den photochemischen Problemen befassen, teilen sich in zwei Teile: die einen verwenden bei ihren Untersuchungen das Grotthus-van t'Hoffsche Gesetz und die anderen versuchen die Einsteinformel experimentell zu bestätigen. Niemandem ist es aber bisher eingefallen, die beiden Gesetze einander widersprechend anzusehen. Nun bemüht sich F. Weigert, die Ungültigkeit des Grotthus-van t'Hoffschen Gesetzes zu beweisen und das Einsteinsche auf Grund seiner Untersuchungen als das einzige brauchbare hinzustellen.

Es ist nicht lange her, als F. Weigert selbst sich bemüht hat, seine Untersuchungen mit Luther über Photopolymerisation von Anthrazen in Einklang mit dem Grotthus-van t'Hoffschen Gesetze zu bringen, wie auch in anderen darauf folgenden Arbeiten, obgleich schon damals Einstein seine Äquivalentformel aufgestellt hatte. Jetzt wird jenes Gesetz als aus der Literatur gestrichen erklärt[1]), wobei F. Weigert so weit geht, daß er dieses Gesetz als Lasareff-Plotnikowsches bezeichnet, was natürlich eine unnütze Entstellung der historischen Tatsachen bedeutet.

Die Versuche, die F. Weigert zu solchem Vorgehen ermutigt haben, sind in der Zeitschr. f. Physik V. 1921 veröffentlicht und stellen eine Untersuchung über das Ausbleichen der Farbstoffe in dünnen Kollodiumhäutchen dar. Schon die Wahl des Untersuchungsobjekts ist nicht zweckmäßig, denn zur Prüfung der Gesetze ist es ratsam, möglichst einfachere Reaktionen zu wählen. Diese Reaktionsklasse gehört aber zu den kompliziertesten; aber das ginge noch, wenn eine entsprechende einwandfreie und einfache Untersuchungsmethode gewählt würde. F. Weigert aber macht alles möglichst kompliziert. So werden z. B. die Kollodiumhäutchen mit dem Farbstoff mit metallischem Quecksilber in Berührung gebracht und von der Glasseite belichtet, zu jeder Messung herausgenommen und wieder eingetaucht. Dies Herausnehmen und Eintauchen verändert fortwährend auf unbestimmte Weise den Reaktionsverlauf.

[1]) Weigert, Zeitschr. f. Physik V. 421. 1921.

Der Farbstoff tritt fortwährend mit neuen Portionen von Sauerstoff in Berührung. Das Quecksilber befindet sich in Berührung mit Nitroverbindungen im Lichte und das kann Anlaß zur Entstehung verschiedener katalytischer Einflüsse geben.

Durch die Reflexion des chemisch wirksamen Lichtes von der Quecksilberoberfläche werden auch die Lichtverhältnisse im Häutchen stark verändert, was auch den Reaktionsverlauf stark beeinflußt, wie es von mir auf Seite 153 meines Lehrbuches angegeben ist. Daselbst ist auch die Reaktionsgleichung für derartige Fälle abgeleitet, und wenn F. Weigert mein Buch genauer gelesen und nicht nur die schwachen Seiten für seine Kritik herausgeholt hätte, so hätte er entweder die Versuchsanordnung anders gewählt oder den Reaktionsverlauf anders berechnet und gedeutet.

Die Farbstoffplatten werden vor dem Versuch mit weißem Lichte belichtet. Photochemisch heißt das: einer gleichzeitigen Einwirkung verschiedener Strahlen preisgegeben. Die Gesetze der gleichzeitigen Einwirkung verschiedener Strahlen sind noch ganz unbekannt. Zur Erleichterung der Erforschung dieses interessanten Gebietes der Photochemie ist von mir ein spezieller Apparat gebaut und wurden entsprechende Gleichungen abgeleitet (s. S. 125 und 185 meines Lehrbuches).

Wie kompliziert mitunter derartige Wirkungen des zusammengesetzten Lichtes seien können, geht aus der Entstehung der periodischen Reaktionen (Seite 79, 80 d. Lehrb.) hervor.

Auch bei den Farbstoffen kann die Vorbelichtung mit verschiedenem Lichte zur Entstehung verschiedener Katalysatoren Anlaß geben, die auf den weiteren Verlauf der Reaktionen einen Einfluß ausüben können. Um der Untersuchung ein einigermaßen quantitatives Gepräge zu geben, müßten alle diese Faktoren berücksichtigt und nach Möglichkeit eliminiert werden. Diese wurde aber nicht getan, und darum ist auch nicht verwunderlich, daß man keine reproduzierbare und eindeutige Resultate erhalten hat. Die Kurven erinnern an Handarbeitsmuster oder mystische Punktnetze. Wenn man diese Arbeit mit der schönen und klassischen Untersuchungsmethode von Lasareff vergleicht, deren Resultate so gut mit den alten, von F. Weigert so wenig geschätzten Grundgesetzen übereinstimmen, wobei von einem Zufall wohl keine Rede sein kann, so regt sich unwillkürlich der Wunsch, daß Lasareff[1]) diese

[1]) Lasareff, Ann. d. Phys. **24**. 661. 1907.

Untersuchung von F. Weigert nachprüfen und in diesen Wirrwarr Licht und Ordnung hineinbringen möge. Mit derartigen Mitteln wird versucht, das Grotthus-van t'Hoffsche Gesetz ungültig zu machen, ungeachtet dessen, daß das Gesetz sowie die Konsequenzen aus ihm an vielen Beispielen geprüft und bestätigt gefunden wurden (s. S. 198 bis 218, 245 bis 281 meines Buches). Die von mir abgeleiteten Reaktionsgleichungen stellen nur konsequente mathematische Bearbeitung und Anwendung dieses Gesetzes dar. Neuerdings hat W. D. Cohen[1]) an einer großen Klasse der Reaktionen, nämlich der Reduktion der aromatischen Ketone meine Formel 104, Seite 185, bestätigt gefunden.

Auch das von mir aufgestellte Additionsgesetz hat F. Weigerts Widerspruch erregt; es wird ebenfalls ganz einfach als abgeschafft erklärt. Dies Gesetz wurde von mir geprüft und bestätigt gefunden, und von Luther und Forbes bei ihrer sehr sorgfältigen Arbeit über Chininoxydation angewandt. Neuerdings wurde von Noddack[2]), einem Mitarbeiter von Nernst, in der hier zitierten Arbeit davon auch Gebrauch gemacht. Ciamician[3]), dessen grundlegende Arbeiten im Gebiete der organischen Photosynthese bekannt sind, scheute sich nicht auf dem Washingtoner internationalen Kongresse dieses Gesetz als eine „geniale Idee" zu bezeichnen, wie in seiner italienischen Monographie zu lesen ist. Aus allem Gesagten *geht* hervor, daß den alten photochemischen Grundgesetzen noch keine ernste Gefahr droht, und ich bin fest überzeugt, daß sie auch weiter bestehen bleiben. Welche Metamorphosen noch die Einsteinformel, auf deren Mängel auch Warburg in den oben zitierten Arbeiten hinweist, erleiden wird, wird die Zukunft zeigen. Jedenfalls in dieser Form wird sie nicht bestehen bleiben. Die von Weigert kürzlich aufgestellte Theorie des Sehens (Zeitschr. f. Elektroch. **27**. 981. 1921), die auch auf seiner oben zitierten Arbeit fußt, kann ebenfalls als nicht zutreffend angesehen werden.

[1]) W. D. Cohen, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **39**. 243. 1921.
[2]) Noddack, Zeitschr. f. Elektroch. **27**. 360. 1921.
[3]) Ciamician, La Fotochimica dell'Avenire. Bologna 1913.

Agram (Zagreb), den 19. Oktober 1921.
Kgl. Technische Hochschule, Phys.-Chem. Institut.

(Eingegangen am 21. Oktober 1921.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XXI. Band. Heft 7 u. 8.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1922

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

12 Hefte bilden einen Band.
Preis des Bandes M. 40.—. Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.
Ausgegeben im April 1922.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Chr. Winther, Baggesgaard-Rasmussen und E. Schreiner, Eine einfache Methode zur Absorptionsmessung im Ultraviolett.

A. Benrath, E. Hess und A. Obladen, Beiträge zur Kenntnis chemischer Aktinometer.

A. Benrath und A. Obladen, Über die photochemische Reduktion von Titanisalzen.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXI. Band. 1922. Heft 7 u. 8.

Über die optische Sensibilisierung. III.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem photochemisch-photographischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

Mit 16 Figuren im Text.

Das Zinkoxyd als optischer Sensibilisator.

Frühere Untersuchungen.

In seinem für die damalige Zeit vorzüglichen Sammelwerk „Über die Natur des Lichtes“[1]) führt Fr. Link unter den relativ wenigen eigenen Beobachtungen, die das Buch enthält, auch die an, daß Zinkoxyd durch Belichtung dunkler wird. Diese Beobachtung fiel später der Vergessenheit anheim. Sie wird z. B. gar nicht in Landgrebes sonst so ausführlichem Handbuch[2]) erwähnt, und die jetzige Zeit weiß auch nichts über die Lichtempfindlichkeit des unvermischten Zinkoxydes.

Dagegen hat man schon lange gewußt, daß diejenigen Mischungen aus Zinkoxyd mit verschiedenen Farbstoffen und Bindemitteln organischen Ursprungs, die als Malerfarbe verwendet werden, sehr oft lichtempfindlich sind. Die erste systematische Untersuchung dieser Erscheinung rührt von Eibner[3]) her, der fand, daß viele Farbstoffe, mit Zinkoxyd und Gummi vermischt, im Lichte ausbleichen. Es gilt dies nicht allein für die lichtunechten organischen Farbstoffe, sondern auch für Stoffe, wie Chromgelb, Zinkgelb, Zinnober, Kadmiumgelb und Ultramarin, die sonst als einigermaßen lichtecht gelten. Nach Eibner werden diejenigen Mischungen, die lichtechte Farbstoffe enthalten, schneller ausgebleicht, wenn sie mit Glas bedeckt, als wenn sie ungedeckt bestrahlt werden, während dies für die Mischungen mit unechten Farbstoffen ohne Bedeutung

[1]) St. Petersburg 1808.

[2]) „Über die chem. u. physiolog. Wirk. d. Lichtes.“ Marburg 1834.

[3]) Chemiker-Zeitung **1911**. 753, 774, 786.

ist; er schlug deshalb vor, diese Probe zur schnellen Entscheidung, ob ein Farbstoff lichtecht oder nicht ist, anzuwenden. Auch die Verdunkelung der Farbe, die bei vielen organischen Farbstoffen der Ausbleichung vorangeht, wird durch Zusatz von Zinkoxyd beschleunigt. Eibner fand schließlich, daß die Wirkung durch Glyzerin stark beschleunigt wird, und schloß daraus, daß das Zinkoxyd durch Überführung der Bestandteile des Wassers auf die Farbstoffe wirke, welche Wirkung durch einen so stark hygroskopischen Stoff, wie Glyzerin beschleunigt werden müsse.

Eibner rührte seine Farbstoffe (und das Zinkoxyd) mit Gummilösung an, brachte die Mischung auf Aquarellpapier, daß darauf getrocknet und zwischen Glasplatten gepreßt wurde. Es leuchtet ein, daß die Luft in dieser Weise nur unvollständig ausgeschlossen wird. Es wird dies in viel sicherer Weise durch die Versuchstechnik erreicht, die der nächstfolgende Forscher auf diesem Gebiete, P. E. Raaschou[1]) bei seinen zahlreichen Versuchen benutzte. Raaschou rührte die zu untersuchenden Farbstoffe mit Glyzerin an und preßte die flüssige Mischung in dünner Schicht zwischen zwei Glasplatten. Ursprünglich wurden bei diesen Versuchen — aus maltechnischen Gründen — trocknende Öle als Bindemittel verwendet. Als sich aber zeigte, daß das Glyzerin der wirksame Bestandteil des Öles war, wurden die meisten Versuche mit Glyzerin ausgeführt. Dadurch fand Raaschou die sehr überraschende Tatsache, daß viele wohlbekannte und häufig verwendete Farbstoffe, z. B. Bleiweiß mit Zinkoxyd und Glyzerin vermischt, durch die verwendete anaerobe Bestrahlung sehr schnell und kräftig geschwärzt werden, indem kolloides Blei ausgeschieden wird. Anstatt Zinkoxyd konnte in vielen Fällen Kadmiumgelb (CdS) eine ähnliche Wirkung geben und einige der Farbstoffe wurden auch ohne Zusatz dieser beiden Stoffe durch anaerobe Bestrahlung ihrer Glyzerinsuspension geschwärzt. Die eminente praktische Bedeutung der Erscheinung veranlaßte Raaschou zu einer eingehenden Untersuchung, deren Ergebnisse im folgenden mehrmals besprochen werden sollen.

Diese Untersuchung habe ich fortgesetzt, wobei ich von rein photochemischen Gesichtspunkten ausging.

Vergleichende Bestrahlungen.

Wie Raaschou fand, hängt die Wirkung des Zinkoxydes in hohem Maße von dessen Reinheit, also von der Menge und Natur

[1]) Teknisk Tidsskrift **39.** 77. 1915.

der Verunreinigungen ab. Es wurde deshalb notwendig, für die speziellen Präparate, die ich benutzte, festzustellen, in welchen Fällen eine Beschleunigung überhaupt nachweisbar war. Einige der sodann gewonnenen Ergebnisse sind in diesem Abschnitte vereinigt, andere werden später in anderem Zusammenhange erwähnt werden.

Die Versuchstechnik bestand, wie bei Raaschou, in der einfachen Methode, den betreffenden Stoff oder die Mischung auf einem Glasstreifen (Objektträger) anzubringen, der danach eventuell mit einem zweiten Glasstreifen oder einer Quarzplatte (Bergkristall) bedeckt wurde und, gleichzeitig mit anderen Präparaten, während einer angemessenen Zeit mit zerstreutem Tageslicht, direkter Sonne oder einer Quarzquecksilberlampe bestrahlt wurde. Es war dabei oftmals notwendig, die relativen Empfindlichkeiten zu verschiedenen Zeiten nach Anfang der Bestrahlung zu beurteilen, indem die Reaktionsgeschwindigkeit in den verschiedenen Mischungen in höchst verschiedener Weise variieren kann. Es mag z. B. angeführt werden, daß die Mischungen von Zinkoxyd-Bleiweiß mit Glyzerin, Äthylenglykol oder Kaliumoxalatlösung in dieser Hinsicht vollkommen verschieden sind. Anfänglich hat die Oxalatmischung die größte Empfindlichkeit, dann kommt die Glyzerinmischung, während die Glykolmischung weit weniger empfindlich ist. Nach 5 Minuten (Hg-Licht) waren die Oxalat- und Glyzerinmischungen ungefähr gleich stark geschwärzt. Nach 15 Minuten war die Glykolmischung ebenso stark gefärbt wie die Oxalatmischung, die sich während der letzten 10 Minuten nicht verändert hatte. Die Glyzerinmischung war dagegen weit stärker gefärbt (siehe Fig. 1).

Im folgenden sind mehrere derartige Beispiele von Kreuzungen der Geschwindigkeitskurven angeführt. Die anfängliche Geschwindigkeit wird als die initiale, die Wirkung nach einer längeren Bestrahlung als die integrale bezeichnet werden.

Von den Beobachtungen sollen die folgenden Reihen hier besprochen werden:

Bleiverbindungen.

Die Beobachtung Raaschous, daß Zinkoxyd-Glyzerin und Bleiweiß-Glyzerin, jede für sich, für Tageslicht oder direktes Sonnenlicht fast unempfindlich sind, kann vollkommen bestätigt werden, wenn auch die verschiedenen Präparate sich in dieser Hinsicht etwas verschieden verhalten. Diese Unempfindlichkeit gilt jedoch nicht für sämtliche Lichtquellen. Schon das Licht der Quarzquecksilber-

lampe schwärzt Zinkoxyd-Glyzerin etwas stärker unter Flußspat als unter Quarz und für Bleiweiß-Glyzerin war der Unterschied noch größer. Weiter zeigte sich, daß kondensierte Funken zwischen Aluminiumelektroden (Abstand 5 mm) die Mischung Bleiweiß-Glyzerin fast ebenso stark wie die Standardmischung Zinkoxyd-Bleiweiß-Glyzerin schwärzte, wenn beide Mischungen mit Flußspat oder dünnem Quarz bedeckt waren. Auch Zinkoxyd-Glyzerin wird bei dieser Bestrahlung ziemlich stark geschwärzt.

Auch die Mischungen von Zinkoxyd oder Bleiweiß mit Äthylenglykol oder Kaliumoxalatlösung sind nicht für Tageslicht oder direktes Sonnenlicht empfindlich.

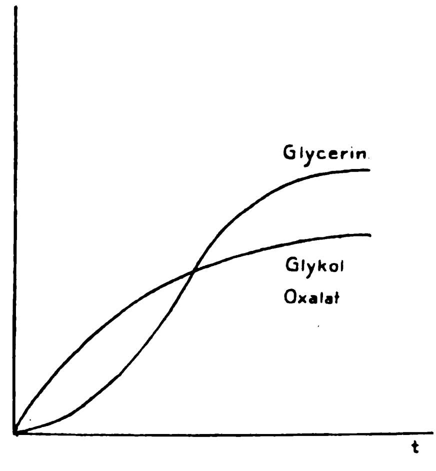


Fig. 1.

Die Mischung von Mennige mit Glyzerin ist fast ganz unempfindlich. Eine Zumischung von Bleiweiß ändert nichts daran, wogegen Zinkoxyd die Mischung stark empfindlich macht. Dagegen ist die Mischung Mennige-Kaliumoxalatlösung sehr empfindlich und diese Empfindlichkeit wird durch Zusatz von Zinkoxyd nicht erhöht. Die Verhältnisse werden durch die folgende Versuchsreihe beleuchtet. Sämtliche Präparate wurden mit Quarz bedeckt und mit der Quarzquecksilberlampe bestrahlt. Die größte Empfindlichkeit wird durch 1 bezeichnet (s. Tabelle 1).

Der Versuch zeigt, daß das Oxalat das Zinkoxyd einigermaßen ersetzen kann, wenigstens gegenüber Mennige, die leichter als Bleiweiß reduziert wird. Es rührt dies vielleicht daher, daß nach Raaschou die Löslichkeit von Mennige in Glyzerin größer ist als

Tabelle 1.

	Empfindlichkeit	
	initiale	integrale
Pb_3O_4, Oxalat . . .	2	2
Pb_3O_4, Glyzerin, ZnO .	1	1
$PbCO_3$, Oxalat . . .	∞	6
$PbCO_3$, Glyzerin, ZnO .	3	3

diejenige des Karbonats. Der große Unterschied zwischen Pb_3O_4, Oxalat, und $PbCO_3$, Oxalat, der weit größer ist als der Unterschied zwischen Pb_3O_4, Glyzerin und $PbCO_3$, Glyzerin, zeigt jedoch, daß das Oxalat auf die Bleiverbindungen in ganz anderer Weise als das Zinkoxyd einwirkt, was dann auch durch die Untersuchungen über Farbenempfindlichkeit bestätigt wird (siehe S. 153).

Die Mischungen Bleioxyd-Glyzerin und Bleioxyd-Oxalat sind sehr empfindlich. Keine derselben wird von Zinkoxyd sensibilisiert, auch nicht von Mennige oder Bleiweiß. Es scheint deshalb sicher, daß es überall das Bleioxyd selbst ist, das der eigentlich lichtempfindliche Stoff ist, was auch durch die spektralen Bestrahlungsversuche bestätigt wird (siehe S. 156). Die Verhältnisse werden durch die folgende Versuchsreihe illustriert:

Tabelle 2.

	Empfindlichkeit	
	initiale	integrale
PbO, Glyzerin . . .	1	4
PbO, Äthylenglykol .	3	2
PbO, K-Oxalat . . .	4	1
ZnO, $PbCO_3$, Oxalat .	2	3

Quecksilberverbindungen.

Sowohl rotes als gelbes Quecksilberoxyd ist in Mischung mit Glyzerin oder Kaliumoxalatlösung sehr empfindlich, wobei Quecksilber ausgeschieden und ein Gas entwickelt wird; die Glyzerinmischung ist aber die empfindlichste der beiden. Merkwürdigerweise ist in diesen Mischungen das rote Oxyd empfindlicher als das gelbe, das sonst, seiner feineren Verteilung wegen, mehr reaktionsfähig sein sollte. Der Unterschied rührt wahrscheinlich von der stärkeren Absorption her.

Da das durch den Prozeß gebildete Quecksilber vom Sauerstoff der Luft nicht oxydiert wird, lassen sich die hier beschriebenen Schwärzungen auch aerob hervorbringen. Es zeigt sich

dabei, daß die Schwärzung durch Deckung mit Glas etwas gehemmt wird. Diese Hemmung rührt jedoch nicht von der Absorption des Glases her; in Luftblasen unter dem Glase wird nämlich die dünne Schicht auf dem Boden ebenso stark geschwärzt wie die gänzlich ungedeckten Teile der Mischung. Es scheint also auf die Anwesenheit von Luft anzukommen. Diese Auffassung wird durch eine Reihe von mikrophotographischen Aufnahmen gestützt, wovon einige in Fig. 2. reproduziert sind.

Die Aufnahmen zeigen, daß die Gasentwicklung nur an einigen der Quecksilberoxydkörner vor sich geht, aber nicht an allen. Der

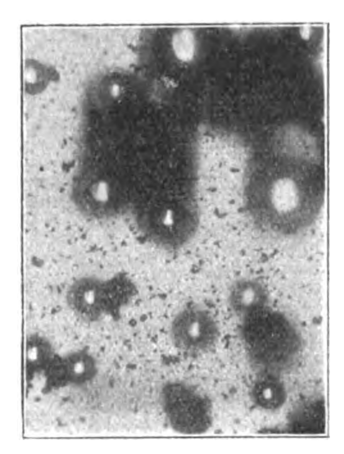
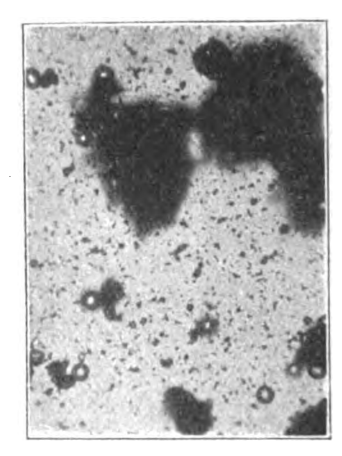



Fig. 2.

Schluß liegt nahe, daß die „aktiven" Körner im voraus mit Luft beladen gewesen sind, die dann in irgendeiner Weise auslösend wirken.

Es ist mir bisher nicht gelungen, so viel von dem gebildeten Gas zu sammeln, daß es genauer untersucht werden konnte. Wenn dieses Gas aus Sauerstoff bestünde, würde der Lichtprozeß jedenfalls teilweise arbeitsspeichernd sein:

$$2\,HgO + \text{Energie} = 2\,Hg + O_2,$$

und, wenn dies der Fall ist, würde er sicher der schnellste, bekannte arbeitspeichernde Prozeß sein, d. h. er würde einen besonders hohen Nutzeffekt ergeben.

Weil es nicht möglich war, nach der bisher beschriebenen Methode zu entscheiden, wie das Zinkoxyd auf die Reaktion zwischen Quecksilberoxyd und Glyzerin einwirkt, wurde hier eine quantitative Untersuchung ausgeführt. Die Mischungen:

1. 3 g HgO + 10 Tropfen Glyzerin,
2. 3 g HgO + 10 „ „ + 1 g ZnO

wurden auf zwei Glasplatten ausgerührt und mit Quecksilberlicht 2 Stunden aerob bestrahlt. Die Mischungen wurden darauf mit abgemessenen Mengen Jodjodkalium versetzt und mit 0,1-normal Natriumthiosulfat zurücktitriert. Das in Mischung (1) ausgeschiedene Quecksilber verbrauchte dann 4,35 ccm, in Mischung (2) 2,88 ccm. Das Zinkoxyd hemmt folglich die Lichtreaktion zwischen Quecksilberoxyd und Glyzerin.

Einige organische Farbstoffe.

Zinkoxyd beschleunigt die Ausbleichung des Eosins (im Vergleich mit Bariumsulfat), hat dagegen keinen Einfluß auf die Lichtempfindlichkeit des Fuchsins.

Auch die Ausbleichung des Cyanins wird vom Zinkoxyd beschleunigt. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Farbe des Cyanins im genauen Zusammenhang mit der Empfindlichkeit steht. Das Zinkoxyd wurde in verschiedenen Lösungen von Cyanin gemischt und aerob bestrahlt:

	Farbe	Empfindlichkeit (Sonne)
ZnO, Cyanin in 1: Alkohol + Wasser	violett	groß
2: „	blauviolett	mittel
3: „ + Glyzerin	grünlichblau	gering

Auch die Lösung von Cyanin in Alkohol und Wasser ist etwas mehr violett gefärbt als die Lösung in Alkohol und Glyzerin; der Unterschied wird aber beim Zusatz von Zinkoxyd stark vergrößert.

Gleichzeitig wurde bestrahlt:

	Farbe
$PbCO_3$, Cyanin in 4: Alkohol + Wasser	violett
5: „ + Glyzerin	blau

4. war bedeutend empfindlicher als 5, aber weit weniger empfindlich als 1, so daß die beschleunigende Wirkung des Zinkoxyds sicher feststeht.

Untersuchungen über Lichtabsorption.

Zur Untersuchung der Frage, ob die spektralen Empfindlichkeitskurven den Absorptionskurven einigermaßen entsprechen, mußten die letzteren in groben Zügen bestimmt werden. Für die löslichen oder durchsichtigen Stoffe wurden nur die Absorptionsgrenzen bestimmt, was mit Hilfe eines Spektrographen mit Quarz-

optik und eines Chininsulfatschirmes durch visuelle Beobachtung geschah. Es wurde dabei (siehe Fig. 3) gefunden, daß:

Kaliumoxalatlösung (gesättigt) absorbiert stark von 300 $\mu\mu$, vollständig von 270 $\mu\mu$ abwärts.

Glyzerin absorbiert stark von 230 $\mu\mu$.

Cyanin in Alkohol absorbiert 579 $\mu\mu$ stark, 546 $\mu\mu$ schwächer, 366 $\mu\mu$ schwach, 313 $\mu\mu$ stärker, ebenso weiter abwärts.

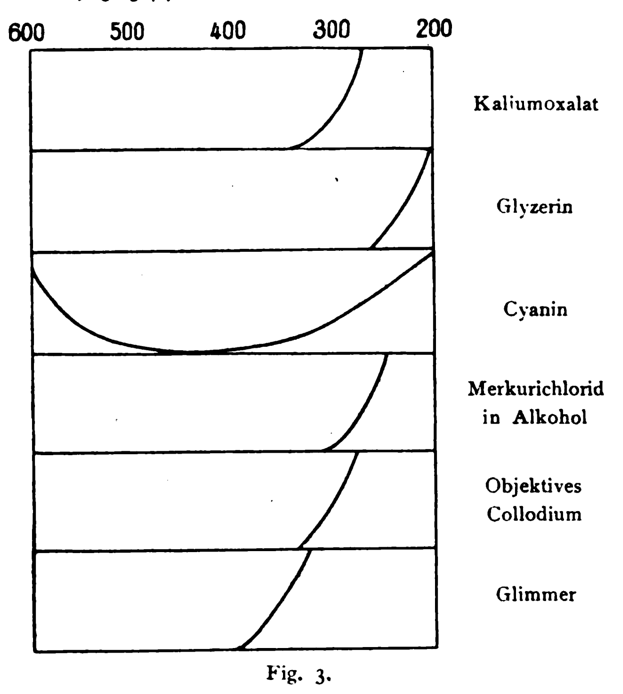


Fig. 3.

Merkurichlorid in Alkohol absorbiert 280 $\mu\mu$ schwach, vollständig von 254 $\mu\mu$ abwärts.

Die verwendeten Objektträger absorbieren schwach von 313 $\mu\mu$, stark von 300 $\mu\mu$.

Eine dünne Kollodiumhaut ebenso.

Ein dünnes Glimmerblatt absorbiert stark von 366 $\mu\mu$ abwärts.

Die unlöslichen Stoffe wurden in folgender Weise untersucht.

Die Mischung von Zinkoxyd und Glyzerin lumineszlert, wie es früher[1]) näher beschrieben wurde, sehr stark durch das ganze ultraviolette Spektrum. Mit Hilfe eines Glasstreifens, der mit dieser Mischung bestrichen war, konnte man folglich die ultravioletten

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**. 45. 1921.

Linien des Quecksilberbogenspektrums mittelst der Lumineszenz die sichtbaren Linien direkt beobachten. Wenn nun diese Mischung mit steigenden Mengen eines absorbierenden festen Stoffes versetzt

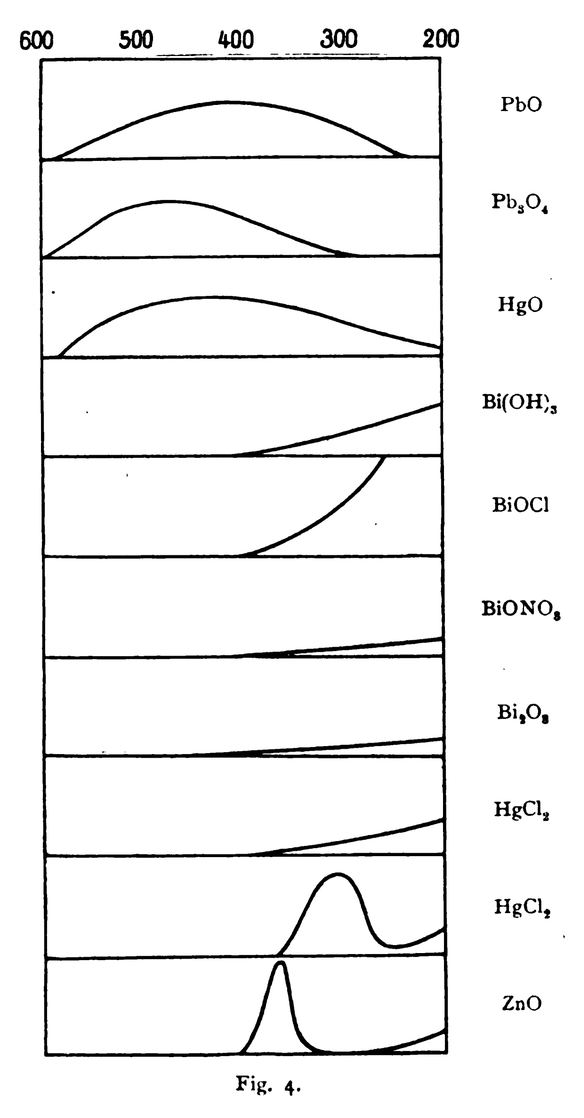


Fig. 4.

wurde, so wurden nach und nach die Linien geschwächt im Verhältnis zur Absorption des zugesetzten Stoffes, und die Schwächung konnte ziemlich scharf beurteilt werden durch Vergleich mit der Lumineszenz und Reflexion der reinen Mischung. Nach dieser

Methode wurden die folgenden Absorptionskurven gefunden (Fig. 4). Die einzelnen Zahlenreihen entsprechen steigenden Zusätzen des fremden Stoffes.

Bleioxyd schwächt:

		436—	366—	313	
	546	436	366	313	
	546	436	366	313	(280)
(579)	546	436	366	313	(280)

Mennige schwächt:

		436		
	(546)	436	((366))	
	546	436	366	
579	546	436	366	313

Eine Vergleichung zwischen ZnO, Glyzerin, PbO und ZnO, Glyzerin, Pb_3O_4 in solchen Konzentrationen der zugesetzten Stoffe (PbO und Pb_3O_4), daß 436 $\mu\mu$ gleich war, ergab, daß die Bleioxydmischung die Linien 366—313 $\mu\mu$ mehr, dagegen 546 $\mu\mu$ weniger schwächt als die Mennigemischung.

Quecksilberoxyd schwächt:

	436	
546	436	313
546	436	313 abwärts.

Wismuthydroxyd schwächt bei starkem Zusatz 366 $\mu\mu$ schwach, stärker abwärts.

Wismutoxychlorid schwächt 366 $\mu\mu$ schwach, 313 $\mu\mu$ abwärts stark.

Wismutoxynitrat schwächt selbst beim starken Zusatz fast gar nicht und dann von 366 $\mu\mu$ abwärts.

Wismutoxyd schwächt erst beim starken Zusatz schwach von 405 $\mu\mu$ abwärts.

Merkurichlorid schwächt sehr wenig, von 366 $\mu\mu$ abwärts.

Merkurochlorid, das selbst sehr stark rot lumineszierṭ, verändert die grüne Lumineszenz des Zinkoxyds stark in 334, 313, 302, 280 $\mu\mu$ und schwach in 254 $\mu\mu$, gar nicht in 366 und 240 $\mu\mu$ abwärts.

Zinkoxyd ändert die rote Lumineszenz des Merkurochlorids sehr stark in 366 $\mu\mu$, abnehmend bis 313—280 $\mu\mu$, zunehmend von 254 $\mu\mu$ abwärts.

Die Mischungen der beiden letztgenannten Stoffe bieten für die Beobachtung im Spektrographen höchst eigentümliche Verhältnisse dar. Wenn kleinen Mengen von Zinkoxyd zur Mischung Merkurochlorid-Glyzerin zugesetzt werden, so leuchtet, selbst bei sehr

kleinen Mengen ZnO, 366 $\mu\mu$ rein grün, 334—280 $\mu\mu$ rot, von 254 $\mu\mu$ abwärts zwischen rot und grün. Setzt man dagegen Merkurochlorid zur Mischung ZnO, Glyzerin, so wird die Lumineszenz, selbst in 313 $\mu\mu$, die die größte Änderung aufweist, nicht vollkommen rot, sondern zeigt eine gelbliche Mischfarbe. Folglich absorbiert:

Merkurochlorid	gar nicht	366 $\mu\mu$
	schwach	254 $\mu\mu$ abwärts
	stärker	334—280 $\mu\mu$
	stark	313 $\mu\mu$
Zinkoxyd	gar nicht	334—280 $\mu\mu$
	schwach	254 $\mu\mu$ abwärts
	sehr stark	366 $\mu\mu$

Es unterliegt keinem Zweifel, daß eine Messung der Lumineszenzstärke der einzelnen Linien, z. B. durch photographische oder lichtelektrische Methoden, eine quantitative Bestimmung der Extinktionskurven der zugesetzten Stoffe liefern könnte.

Untersuchung der Farbenempfindlichkeit.

Auch hier konnte für die orientierende Untersuchung eine halbquantitative Methode angewandt werden. Die zu untersuchende Mischung wurde in dünner Schicht auf einen Objektträger gebracht, und eventuell mit einer Quarzplatte bedeckt, wie es in jedem einzelnen Fall bemerkt werden wird. Das Glas wurde im Spektrographen angebracht und mit denjenigen Wellenlängen bestrahlt, deren Wirkung untersucht werden sollte. Als Lichtquelle diente die Quarz-Quecksilberlampe, und die notwendige Bestrahlungszeit wurde durch einen Vorversuch ermittelt. Darauf wurden die Wirkungen der einzelnen Wellenlängen relativ beurteilt und in einer Stufenreihe ausgedrückt, die gewöhnlich von 1—4 oder 1—6 ging. Jede der in dieser Weise gewonnenen Zahlen wurde durch eine Zahl geteilt, die der Intensität (energetisch) der betreffenden Spektrallinie entspricht, wie sie, mit Hilfe des Fluorometers[1]), für die verwendete Lampe festgestellt wurde. Die Lichtempfindlichkeit wird in dieser Weise überall auf gleiche Intensität der einfallenden Strahlung zurückgeführt und läßt sich deshalb direkt mit der in anderer Weise gefundenen Absorption vergleichen. Die Empfindlichkeitskurven sind in den Figg. 5—15 skizziert.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**. 390. 1913.

Von den gewonnenen Resultaten sollen die folgenden näher besprochen werden:

1. Die im Abschnitt „Vergleichende Bestrahlungen" besprochenen Beobachtungen zeigen im allgemeinen nur, daß das Zinkoxyd in vielen Fällen Lichtreaktionen zu beschleunigen vermag. Der Nachweis, daß es sich hierbei um optische Sensibilisierung handelt, sollte

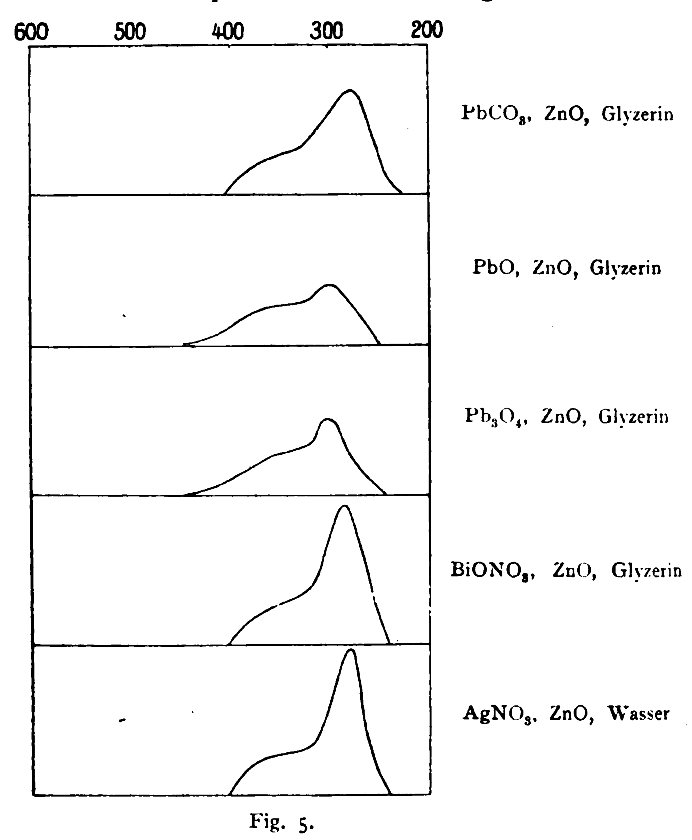


Fig. 5.

jetzt mit Hilfe der Farbenempfindlichkeitsmessung geführt werden können, wenn man von der Voraussetzung ausgehen darf, die ja in vielen anderen Fällen zutrifft, daß die Farbenempfindlichkeit der Mischung der Absorption des Sensibilisators symbat verläuft. Die Untersuchung der Absorption des Zinkoxyds ergab nun, wie oben ausgeführt, daß diese Absorption bei 366 $\mu\mu$ am stärksten, von 334—280 unmerkbar klein und von 254 abwärts schwach ist. Sämtliche Mischungen, die das Zinkoxyd als wirksamer Bestandteil enthalten, zeigten aber eine Empfindlichkeit, die bei 366 meßbar

wird und bis 280 steigt, wo sich überall ein Maximum vorfindet (Fig. 5). Die Abweichung zwischen der Absorptionskurve des Zinkoxyds und die Empfindlichkeitskurve der zinkoxydhaltigen Mischungen ist folglich so groß, daß an einen direkten Zusammenhang dieser beiden Beobachtungsreihen gar nicht zu denken ist.

Nun zeigt aber die Lumineszenz des Zinkoxyds im ultravioletten Spektrum die schönste Übereinstimmung mit der Empfindlichkeitskurve, indem beide Wirkungen gleich weit ins Ultraviolette hinausgehen und einigermaßen die gleiche Intensitätsverteilung aufweisen. Die Lumineszenz hat aber eine Absorption als notwendige Vorbedingung. Da die Absorption des Zinkoxyds nun aber bei weitem nicht so weit ins Ultraviolette hinausgeht, wie seine Lumineszenz, so muß die Absorption, die die Lumineszenz verursacht, von

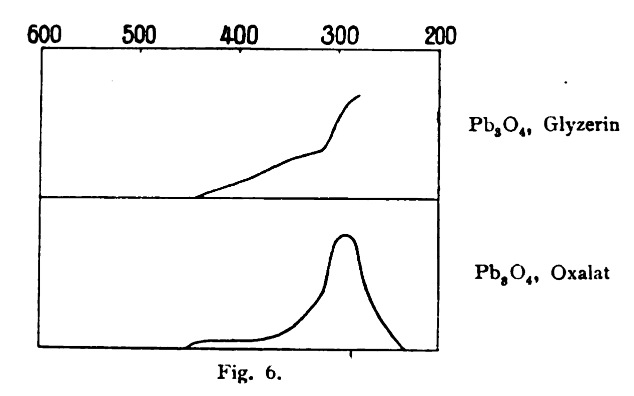


Fig. 6.

der aktiven Verunreinigung im Zinkoxyd herrühren, wie es ja auch bei den phosphoreszierenden Stoffen der Fall ist. Diese aktive Verunreinigung ist aber in so geringer Menge vorhanden, daß sie auf die Absorption des Zinkoxyds gar keinen Einfluß ausüben kann.

2. Wie oben nachgewiesen wurde, ist die Mischung Mennige-Oxalat weit empfindlicher als Mennige-Glyzerin, welch letztere Mischung sehr schwach empfindlich ist. Die spektrale Untersuchung zeigt, daß auch die Farbenempfindlichkeitskurven der beiden Mischungen sehr verschieden sind, woraus geschlossen werden darf, daß es sich hier um zwei verschiedene primär empfindliche Stoffe handelt (Fig. 6). Es stimmt dies sehr gut mit der Beobachtung überein, daß die Mischung mit Glyzerin die gleiche Farbe wie reine Mennige besitzt, während die oxalathaltige Mischung rotbraun ist. Im letztgenannten Fall ist also eine Reaktion zwischen den Komponenten eingetreten. Außerdem ist eine Mischung von Mennige, Oxalat und Glyzerin

nur sehr wenig empfindlicher als die gleiche Mischung ohne Oxalat und hat auch die gleiche Farbe wie diese. Das Glyzerin verhindert also den Umsatz zwischen Mennige und Oxalat.

In der oxalathaltigen Mischung wirkt Zinkoxyd nicht total beschleunigend, sondern verändert die Empfindlichkeitskurve etwas, was vielleicht auf chemischem Umsatz zwischen Zinkoxyd und Oxalat beruht. In der glyzerinhaltigen Mischung wirkt das Zinkoxyd dagegen stark total beschleunigend und verbreitert gleichzeitig die Empfindlichkeit viel weiter ins Ultraviolette, in Übereinstimmung mit der aktiven Absorption des Zinkoxyds.

3. Während Mennige, wie schon ihre Farbe zeigt, eine beträchtliche Absorption im Sichtbaren besitzt (Maximum im Blau), liegt

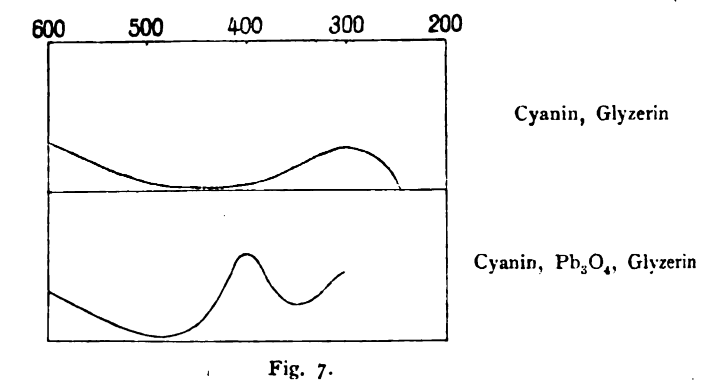


Fig. 7.

die schwache Empfindlichkeit, die ihre Mischung mit Glyzerin aufzeigt, fast ausschließlich im Ultraviolett, gegen die kleinen Wellenlängen ansteigend, und die beiden Kurven gehen somit gar nicht einander parallel. Mit anderen Worten, der erste Teil der Absorption (von großen Wellenlängen an gerechnet) der Mennige ist nicht photochemisch aktiv.

Reines Cyanin ist, wie es aus der sehr sorgfältigen Arbeit von Lassareff[1]) hervorgeht, absorptionsmäßig empfindlich, d. h. es wird, in Berührung mit Luft, in Rot, Gelb und Gelbgrün, und weit schwächer in Ultraviolett (von 366 abwärts) ausgebleicht (Fig. 7).

Eine Mischung von Cyanin, Mennige und Glyzerin wird bei anaerober Bestrahlung überhaupt nicht geschwärzt. Dagegen werden die Wellenlängen 579, 546, 436, 405, 366 und 313 ungefähr gleich stark ausgebleicht, woraus die Empfindlichkeitskurve in Fig. 7 hervor-

[1]) Ann. der Physik (4) **24**. 661. 1907.

geht. Da diese Ausbleichung fast ebenso schnell bei anaerober als bei aerober Bestrahlung verläuft, so muß der dazu notwendige Sauerstoff der Mennige entstammen, die, weil keine Schwärzung eintritt, wahrscheinlich nur zu Bleioxyd reduziert wird. Viel wichtiger ist es aber, daß diese Mischung ein ausgesprochenes Empfindlichkeitsmaximum im Blauviolett (zwischen 436 und 405) besitzt, also in einem Spektralgebiete, wo keiner der Bestandteile der Mischung irgendwelche Empfindlichkeit aufweist. Dagegen stimmt dieses Empfindlichkeitsmaximum einigermaßen mit dem Absorptionsmaximum der Mennige überein.

Das neue Empfindlichkeitsmaximum kommt folglich dadurch zustande, daß die Mennige, die an sich nicht für diese Strahlen empfindlich ist, durch ihre Absorption jedoch in einer solchen Weise verändert wird, daß sie dadurch befähigt wird, das Cyanin auszubleichen, also optisch sensibilisierend zu wirken. Die Mennige muß also im Blau und Violett eine latente Lichtempfindlichkeit besitzen, die erst effektiv wird, wenn der Stoff mit einem passenden Akzeptor, hier Cyanin, in Berührung gebracht wird.

Der Unterschied zwischen der positiven Wirkung des Cyanins und der negativen von Glyzerin und Oxalat beruht vielleicht darauf, daß erstgenannter Stoff leichter oxydierbar ist als die beiden letztgenannten.

Die Mischung von Cyanin, Mennige und Oxalat zeigt genau das gleiche neue Empfindlichkeitsmaximum im Blauviolett, wodurch die oben gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt werden.

4. Die Mischung von Cyanin mit Bleioxyd und Glyzerin verhält sich in ganz derselben Weise. Die Mischung von Bleioxyd und Glyzerin, die ziemlich stark empfindlich ist, hat ein sehr schwaches Empfindlichkeitsmaximum bei 405, darauf ein schwaches Minimum bei 366 und steigende Empfindlichkeit abwärts im Ultraviolett. Nach dem Zusatz von Cyanin wurde die Mischung bei aerober Bestrahlung ausgebleicht mit einem ausgeprägten Maximum im Blau, wo die Einwirkung jetzt sehr viel stärker war, als im Ultraviolett bei 313. Bei anaerober Bestrahlung wurde die Mischung nicht ausgebleicht, sondern geschwärzt. Die Schwärzung trat aber nur in den ultravioletten Linien, nicht im Blau oder Violett ein. Da das Absorptionsmaximum von Bleioxyd bei 405 liegt, ist also auch hier eine latente Empfindlichkeit vorhanden, die erst beim Zusatz von Cyanin effektiv wird (Fig. 8).

Es ist wichtig, zu bemerken, daß die latente Empfindlichkeit

bei Mennige und Bleioxyd der totalen Absorption dieser Stoffe entspricht, und daß ihre Umwandlung in eine effektive Empfindlichkeit aller Wahrscheinlichkeit durch die chemische Umwandlung dieser Stoffe verursacht wird. Die Wirkung des Zinkoxyds entspricht dagegen nicht der totalen Absorption dieses Stoffes, sondern nur der Absorption einer aktiven Verunreinigung, und wird nicht von einer chemischen Umwandlung des Zinkoxyds begleitet.

5. Die Farbenempfindlichkeit der Mischungen Mennige-Glyzerin und Bleioxyd-Glyzerin stimmt ebensowenig wie diejenige des Zinkoxyds mit der Absorption der betreffenden Stoffe überein. Man könnte daran denken, daß die starke Zunahme der Empfindlichkeit

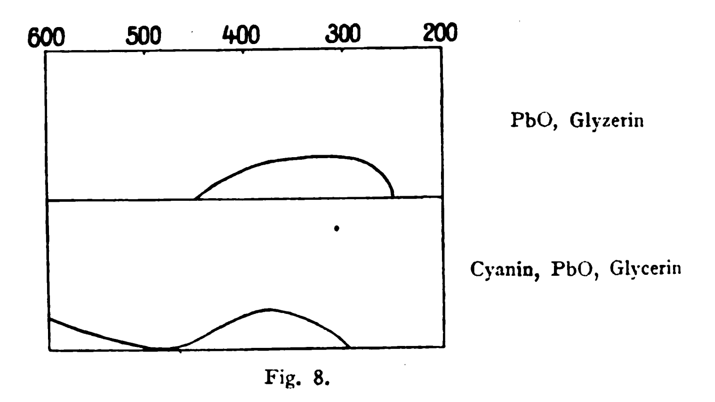


Fig. 8.

gegen das äußere Ultraviolett vom Glyzerin herrühren könnte. Dagegen spricht aber erstens, daß die starke Absorption des Glyzerins erst gegen 230 $\mu\mu$ anfängt, während das Anwachsen der Empfindlichkeit schon bei weit größeren Wellenlängen einsetzt, zweitens, daß die Mischung Bleioxyd-Glyzerin genau die gleiche Empfindlichkeitskurve wie die Mischung Bleioxyd-Oxalat besitzt, obwohl die starke Absorption des Oxalates schon bei 300 $\mu\mu$ anfängt.

Es liegen dann zwei Möglichkeiten vor. Man könnte erstens die gleiche Erklärung wie für das Zinkoxyd anwenden, daß die „aktive Absorption" durch eine kleine Verunreinigung verursacht wird. Die Richtigkeit dieser Erklärung läßt sich hier nicht mit Hilfe der Lumineszenz nachweisen, da weder Mennige noch Bleioxyd irgendwelche sichtbare Lumineszenz aussendet.

Zweitens konnte man von der Tatsache ausgehen, daß die beiden Bleiverbindungen in Glyzerin löslich sind, wobei Bleiglyzerat gebildet wird. Wenn dies der eigentlich empfindliche Stoff wäre, ließe sich

die tatsächliche Identität der beiden Empfindlichkeitskurven im Ultraviolett verstehen. Dagegen vermag diese Hypothese nicht die steigende Empfindlichkeit in der Reihe:

$PbCO_3$, Glyzerin
Pb_3O_4, „
PbO, „

zu erklären, weil die Löslichkeit dieser Verbindungen — und folglich die Menge von Bleiglyzerat — nach Raaschou in der Reihe $PbCO_3$, PbO, Pb_3O_4 ansteigt. Sie vermag auch nicht die Farbenempfindlichkeit der Mischung Bleioxyd-Oxalat zu deuten. Diese Frage muß also vorläufig offen bleiben.

6. Da die Mischungen:

HgO, $PbCO_3$, Glyzerin
„ , PbO , „
„ , Pb_3O_4, „
„ , Pb_3O_4, „ , Oxalat

sämtlich die gleiche Farbenempfindlichkeit wie die Mischung

HgO, Glyzerin (Fig. 9)

aufweisen, so ist nicht unmittelbar einleuchtend, ob die starke Beschleunigung beim Zusatz von Bleioxyd oder Mennige eine optische Sensibilisierung ist. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Absorptionsbänder für Quecksilberoxyd, Bleioxyd und Mennige sämtlich in nahe das-

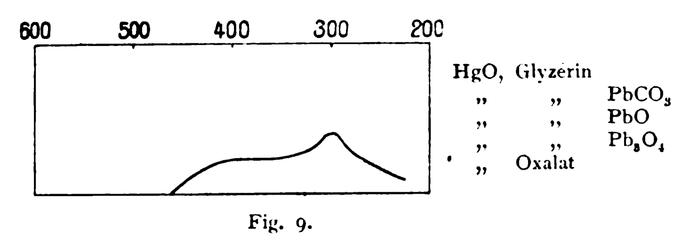


Fig. 9.

selbe Gebiet des Spektrums fallen. Weiter scheinen die Versuche mit den cyaninhaltigen Mischungen zu zeigen, daß die induzierten Empfindlichkeitsmaxima, die von der latenten Empfindlichkeit bei Bleioxyd und Mennige herrühren, nicht vollständig den Absorptionsmaxima dieser Stoffe entsprechen, sondern in beiden Fällen etwas gegen Violett hin verschoben sind, also eben nach der gleichen Stelle, wo die Empfindlichkeitsmaxima der hier besprochenen Mischungen liegen. Es liegt also die Möglichkeit vor, daß auch hier die latente Empfindlichkeit von Bleioxyd, bzw. Mennige, wirk-

sam sein kann, in ähnlicher Weise wie in den cyaninhaltigen Mischungen.

7. Die Mischungen

$PbCO_3$, ZnO, Glyzerin
„ , „ , Äthylenglykol
„ , „ , Oxalat

PbO, Glyzerin
„ , Oxalat
„ , Äthylenglykol

PbO, ZnO, Glyzerin
„ „ , Oxalat

haben innerhalb jeder Gruppe die gleiche Farbenempfindlichkeit. Es ist hieraus zu folgern, daß es überall die betreffenden festen Stoffe,

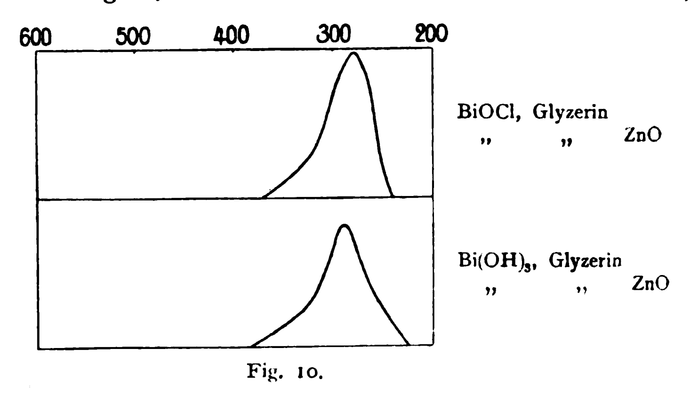


Fig. 10.

nicht die Flüssigkeiten (bzw. Lösungen der festen Stoffe) sind, welche primär empfindlich sind.

8. Während die Farbenempfindlichkeit der Mischung $BiO \cdot NO_3$, ZnO, Glyzerin genau gleich derjenigen der übrigen Mischungen ist, in welcher Zinkoxyd den primär empfindlichen Stoff darstellt, weichen die Empfindlichkeitskurven für die Mischungen BiO·Cl, Glyzerin, BiO·Cl, ZnO, Glyzerin; $Bi(OH)_3$, Glyzerin und $Bi(OH)_3$, ZnO, Glyzerin davon erheblich ab (Fig. 10). Da die Mischung $BiO \cdot NO_3$, Glyzerin selbst empfindlich ist, handelt es sich folglich um eine optische Sensibilisierung seitens des Zinkoxyds, während dieser Stoff in den beiden anderen Mischungen vollkommen unwirksam ist. Es gibt hier nur eine kleine Abnahme der Wirkung von 366, was wohl auf der starken Absorption des Zinkoxyds für diese Wellenlänge beruht.

9. Während reines Cyanin in seinem langwelligen Absorptionsband (579, 546) weit stärker als im ultravioletten Band (366, 313 usw.)

ausgebleicht wird, kehrt sich die Sachlage beim Zusatz von Zinkoxyd vollständig um. In dieser Mischung ist die Ausbleichung sehr stark durch das ganze ultraviolette Spektrum und verläuft anscheinend symbat mit der gewöhnlichen Wirkungskurve des Zinkoxyds, wobei

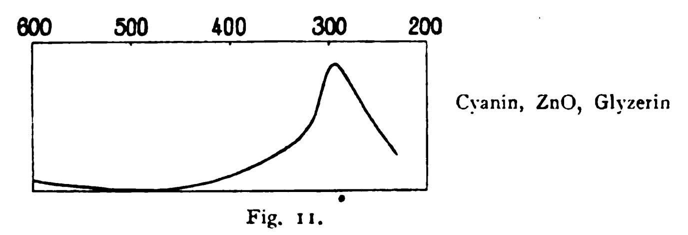


Fig. 11.

579 gleichzeitig sehr schwach wirkt (Fig. 11). Auch hier übt also das Zinkoxyd eine wirkliche optische Sensibilisierung aus.

10. Auch gegenüber der Mischung HgO, Glyzerin, ruft Zinkoxyd eine schwache Verschiebung der Empfindlichkeitskurve hervor (Fig. 12),

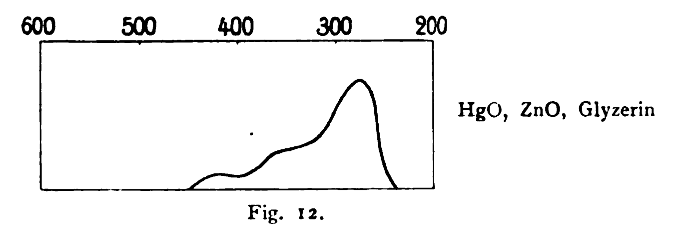


Fig. 12.

die jedoch auf Versuchsfehler beruhen muß, da das Zinkoxyd, wie oben nachgewiesen wurde, auf den Umsatz zwischen Quecksilberoxyd und Glyzerin hemmend einwirkt.

11. Die Mischung Pb_3O_4, PbO, Glyzerin (oder Oxalat), besitzt an-

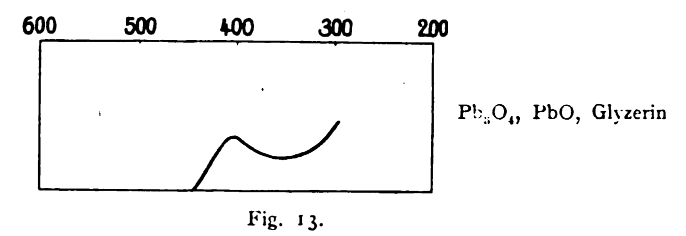


Fig. 13.

scheinend ein Empfindlichkeitsmaximum im Violett (Fig. 13), das bei keiner der beiden einzelnen Bleiverbindungen vorhanden ist.

12. Einwirkung verschiedener Stoffe auf Cyanin und Eosin.

In gleicher Weise wie Bleioxyd und Mennige besitzen auch Merkurisulfid und Merkurijodid, sowie Eosin die Fähigkeit, die Ausbleichung des Cyanins optisch zu sensibilisieren, indem das Cyanin,

mit den beiden Quecksilberverbindungen gemischt, im Blau und Violett, mit Eosin gemischt, ein Gelbgrün ausgebleicht wird. Da weder Merkurisulfid noch -jodid, mit Glyzerin gemischt, überhaupt empfindlich sind, und die Empfindlichkeit des Eosins jedenfalls äußerst gering ist, so liegt hier offenbar die gleiche Art von latenter Empfindlichkeit vor, wie in den sichtbaren Absorptionsbändern des

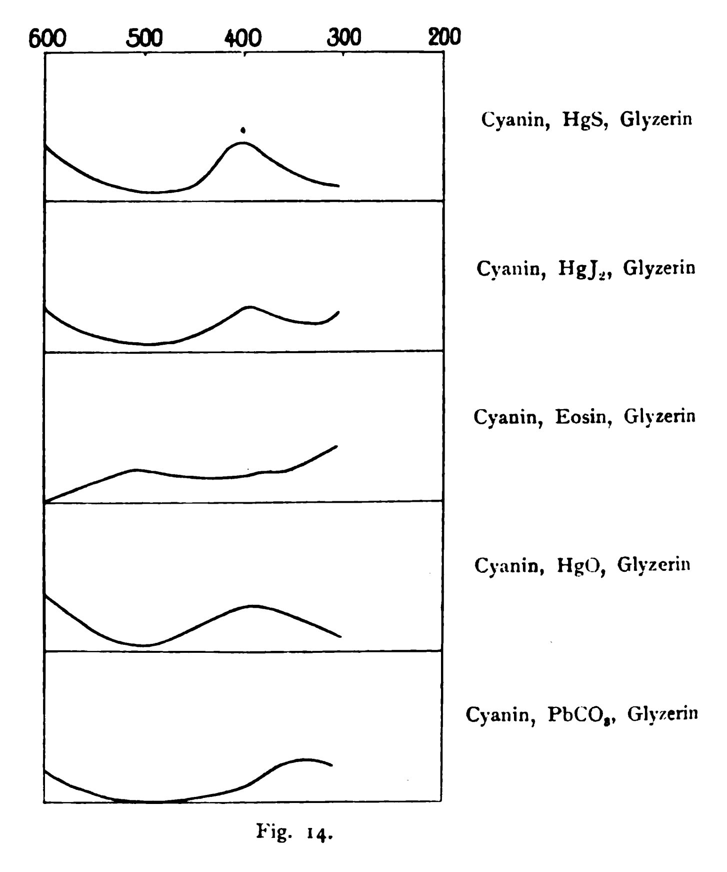


Fig. 14.

Bleioxyds und der Mennige. Dagegen hat weder Quecksilberoxyd noch Bleiweiß diese Fähigkeit, Zyanin zu sensibilisieren (Fig. 14).

Es ist unsicher, ob das Eosin die Mischungen HgO, Glyzerin und PbO, Glyzerin, sensibilisiert. Dagegen teilt es Mennige, Glyzerin eine bedeutende Empfindlichkeit im Blau bis Gelbgrün mit, so daß hier eine optische Sensibilisierung vorliegt. Die Mischungen Pb_3O_4, Oxalat und ZnO, $PbCO_3$, Glyzerin, wurden dagegen nicht von Eosin beeinflußt (Fig. 15).

Luminiszenz und Lichtempfindlichkeit.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde über die sehr eigentümliche Luminiszenz des Zinkoxyds berichtet. Nach der Auffassung, die in der fünften Abhandlung dieser Reihe ausführlich dargestellt werden wird, beruht die Wirkung des Zinkoxyds auf einem phosphoreszenzähnlichen Prozeß. Es mußte deshalb untersucht werden, ob eine Parallelität zwischen der Luminiszenz und der Lichtempfindlichkeit des Zinkoxyds vorhanden war. Darauf deutet die Beobachtung, daß ein Präparat, das mit Glyzerin nur schwach leuchtete, mit Blei-

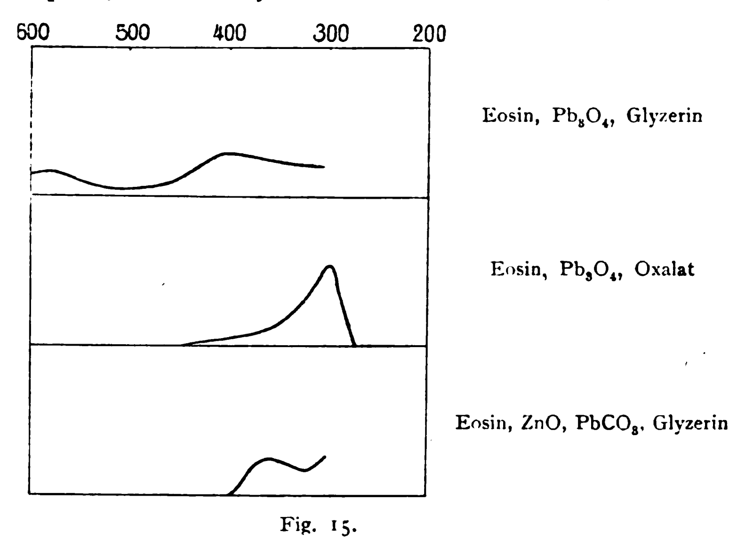


Fig. 15.

weiß eine unempfindliche Mischung gab, während ein zweites Präparat sowohl eine kräftige Lumineszenz als auch eine starke photokatalytische Wirkung aufwies.

Die Arbeit von Raaschou zeigt deutlich, daß die Wirkung des Zinkoxyds auf geringen Verunreinigungen beruht, die wahrscheinlich in außerordentlich geringen Konzentrationen vorliegen. Weder Raaschou noch ich konnten diese fremden Stoffe analytisch nachweisen. Aus verschiedenen Gründen würde man namentlich an die Metalle Wismut, Kadmium und Kupfer denken, und ich habe deshalb eine Reihe von Präparaten dargestellt, die künstlich mit den Oxyden dieser Metalle verunreinigt wurden. Diese Präparate wurden meistens durch Verbrennen von Zink im Kryptolofen dargestellt, wobei die betreffenden Metalle als Salzlösungen zugesetzt und eingetrocknet

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. 21. 45. 1921.

werden. Sowohl der entweichende Rauch als auch der Rückstand wurden besonders aufgesammelt und untersucht. Diese Versuche aber zeigten keine Parallelität zwischen der Lumineszenz und der photokatalytischen Wirkung des verunreinigten Zinkoxyds.

Auch verschiedene andere Versuchsreihen, wobei das Zinkoxyd mit vielen verschiedenen Stoffen mechanisch gemengt wurde, zeigte im allgemeinen keine Parallelität zwischen Lumineszenz und photokatalytischer Wirkung. Wie später (fünfte Abhandlung) ausführlich entwickelt werden wird, handelt es sich aber bei der photokatalytischen Wirkung aller Wahrscheinlichkeit nach gar nicht um die sichtbare Lumineszenz, sondern um eine unsichtbare Strahlung, die gar nicht der sichtbaren Strahlung proportional zu sein braucht.

Das Zinkoxyd als photochemischer Katalysator.

Im Verlauf seiner Untersuchungen kommt Raaschou, ohne das Beweismaterial näher anzuführen, zur Auffassung, daß das Zinkoxyd nicht als Katalysator wirkt, daß dagegen die Prozesse, bei denen es wirksam ist, durch äquivalente Umsetzung zwischen der Bleiverbindung, dem Glyzerin und dem Zinkoxyd zustande kommen, also unter bedeutendem Verbrauch des letztgenannten Stoffes.

Sämtliche sehr verschiedenartigen Untersuchungen, die ich über diesen sehr wesentlichen Punkt angestellt habe, zeigen dagegen, daß das Zinkoxyd einen ganz ausgesprochenen Katalysator darstellt. Erstens ist nämlich die Anwesenheit dieses und nur dieses Stoffes für die Lichtempfindlichkeit der betreffenden Mischungen notwendig, und zweitens bleibt das Zinkoxyd während dieser Wirksamkeit vollkommen unverändert, nimmt also gar keinen Anteil im betreffenden Prozeß.

Daß Raaschou zum entgegengesetzten Resultat kommen konnte, beruht wahrscheinlich darauf, daß er für die genaue Untersuchung dieser Frage die folgende Mischung gewählt hat: Zinkoxyd, in einer Lösung von Bleiglyzerat in Glyzerin verteilt. Wenn diese Lösung durch Bestrahlung Blei ausscheidet (wobei auch Glyzerose gebildet wird), so scheint mir ganz selbstverständlich, daß eine äquivalente Menge von Zinkoxyd sich in der dabei freigewordenen Glyzerinsäure lösen muß. Dies ist aber eine sekundäre Erscheinung, die den Lichtprozeß gar nicht berührt.

Während die Frage von der Unveränderlichkeit des Zinkoxyds in einem folgenden Abschnitt behandelt werden wird, zeigen die im folgenden beschriebenen Versuche, in Verbindung mit den

Farbenempfindlichkeitsmessungen, daß die beobachtete Lichtempfindlichkeit allein vom Zinkoxyd herrührt.

1. Die Mischung ZnO, $PbCO_3$, Glyzerin, wurde 2 Stunden mit Quecksilberlicht behandelt, wobei sie teils durch Glas anaerob gedacht, teils mit der gleichen Glasart in 1 cm Abstand überdeckt war. Proben von beiden Mischungen wurden darauf zu einer alkalisch-ammoniakalischen Silbernitratlösung (Tollens' Reagens) gesetzt, wobei sich in beiden Fällen ein kräftiger, brauner Bodensatz zeigte, wodurch die Bildung von Glyzerose nachgewiesen war. Der Versuch zeigt, daß der Lichtprozeß auch in Anwesenheit der Luft vor sich geht, wobei das Ergebnis jedoch nicht direkt gesehen werden kann, weil das kolloide Blei sich sofort wieder oxydiert.

2. Die folgenden Mischungen wurden in 1 cm Abstand mit Glas überdeckt und mit Quecksilberlicht 2 Stunden bestrahlt.

Glyzerin +	Färbung mit Tollens' Reagens
ZnO	kräftig
$PbCO_3$	Null
ZnO + $PbCO_3$	kräftig
nichts	sehr schwach.

Zur Bildung von Glyzerose aus Glyzerin unter diesen Umständen ist also das Zinkoxyd notwendig und hinreichend.

3. Die folgenden Mischungen wurden mit Sonnenlicht 30 Minuten bestrahlt.

Glyzerin +	Färbung mit Tollens' Reagens
ZnO, mit Glas in 1 cm Abstand überdeckt	kräftig
ZnO, mit Glas anaerob gedeckt	Null
ZnO + $PbCO_3$, mit Glas anaerob gedeckt	kräftig

Also wird Glyzerose nicht aus Glyzerin und Zinkoxyd, sondern nur aus Glyzerin und Sauerstoff oder Bleikarbonat gebildet, und das Zinkoxyd wirkt nur als Katalysator bei diesem Prozeß. Ein Versuch, wo Zinkoxyd, Bleikarbonat und Glyzerin in einem evakuierten Glasrohr eingeschmolzen werden, ergab durch Bestrahlung eine Schwärzung sowohl gegen das Glas wie gegen den freien Raum im Rohre. Also ist weder Glas noch Sauerstoff für den Prozeß notwendig.

In gleicher Weise gibt auch die Mischung von Äthylalkohol und Zinkoxyd durch Sonnenbestrahlung ziemlich bald eine Reaktion mit Tollens' Reagens, wogegen der Alkohol allein selbst bei mehrtägiger Bestrahlung keine Reaktion gibt.

Der basische Charakter des Zinkoxyds.

Die Beobachtung, daß die Mischungen $Bi(OH)_3$, Glyzerin und PbO, Glyzerin, lichtempfindlich sind, die Mischungen $BiONO_3$, Glyzerin und $PbCO_3$, Glyzerin, dagegen nicht, deutet auf die Möglichkeit hin, daß der basische Charakter des Zinkoxyds von Bedeutung sein könnte.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Mischungen $PbCO_3$, BaO, Glyzerin und $PbCO_3$, NaOH, Glyzerin, mit Quarz anaerob gedeckt, für Quecksilberlicht ziemlich empfindlich sind. Die Empfindlichkeit ist jedoch weit geringer als bei den entsprechenden Mischungen mit Zinkoxyd. Im Dunkeln hielt sich die erstgenannte Mischung weiß, wogegen die letztgenannte nach und nach eine gelbgraue Färbung annahm.

	Initiale Empfindlichkeit
1. $PbCO_3$, BaO, Glyzerin, mit Glas gedeckt	0
2. „ „ „ , „ Quarz „	3 (am geringsten)
3. PbO, Glyzerin, mit Glas gedeckt	2
4. „ „ , „ Quarz „	1 (am stärksten)

Probe (1) gab überhaupt keine sichtbare Schwärzung, wogegen (2) nach und nach ebenso stark wie (4) geschwärzt wurde. Es deuten diese Versuche darauf hin, daß die Empfindlichkeit der Mischungen mit BaO nicht durch Bildung von PbO hervorgerufen wird. Auch ist die Mischung $PbCO_3$, NaOH, Glyzerin unter Quarz weit weniger empfindlich als PbO, NaOH, Glyzerin. Der basische Charakter des Zinkoxyds scheint also für den hier behandelten Prozeß ohne Bedeutung zu sein.[1])

Weder Bleioxyd, Mennige noch die Mischung von Zinkoxyd und Bleiweiß wurde bei Siedehitze von Glyzerin reduziert, so daß die von mehreren Seiten[2]) geäußerte Meinung, wonach die photochemischen Prozesse als Dunkelprozesse bei hoher Temperatur betrachtet werden können, für diese Fälle keine Gültigkeit hat. Dagegen wird Quecksilberoxyd von Glyzerin beim Sieden reduziert.

Die Unveränderlichkeit des Zinkoxyds.

Die folgenden Versuche zeigen die Unveränderlichkeit des Zinkoxyds, während es seine sensibilisierende Wirkung ausübt.

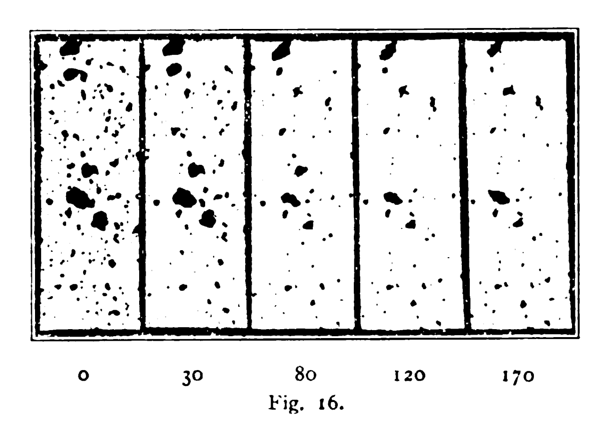
[1]) Vgl. Tammann, Zeitschr. anorg. Chem. **114**. 151. 1920.

[2]) Weigert, Die chem. Wirkungen des Lichts, S. 7; — Warburg, Verh. d. d. phys. Ges. **1907**. 757.

1. Glyzerin, das mit Zinkoxyd geschüttelt war, wurde filtriert, und das Filtrat mit Bleiweiß vermischt. Die Mischung war unempfindlich, so daß der aktive Bestandteil des Zinkoxyds nicht vom Glyzerin gelöst wird.

2. Eine Mischung von Zinkoxyd und Glyzerin wurde mit Sonnenlicht bis zur starken Glyzerosebildung aerob bestrahlt. Das Filtrat gab keine Reaktion für Zinkion, so daß selbst bei dieser sehr kräftigen Reaktion kein Zinkoxyd gelöst wird.

3. Die Mischung von Zinkoxyd, Bleiweiß und Glyzerin wurde am Spektrographen angebracht. Das obere Drittel des Präparates war mit Quarz anaerob bedeckt, das untere Drittel wurde mit einem Pappschirm abgedeckt. Als das obere Drittel kräftige schwarze



0 30 80 120 170

Fig. 16.

Linien zeigte, wurde der Pappschirm entfernt, und die Lumineszenz des unteren Drittels mit derjenigen des mittleren Drittels verglichen, das fortwährend bestrahlt gewesen war. Es konnte kein Unterschied festgestellt werden. Da ja auch im mittleren Drittel ein bedeutender Umsatz stattgefunden hat, zeigt dieser Versuch, daß die Lumineszenz des Zinkoxyds während des Prozesses unverändert bleibt.

4. Einige Körner von Zinkoxyd und Bleiweiß wurden in Glyzerin verteilt, mit einem Deckgläschen bedeckt und mikrophotographiert (bei 100facher Vergrößerung), wobei die gelbe und grüne Quecksilberlinie als Lichtquelle diente (gelbgrüner Lichtfilter). Darauf wurde der Lichtfilter entfernt, wonach das Präparat durch die starke Bestrahlung langsam geschwärzt wurde. Nach passenden Pausen wurde der Filter wieder eingeschoben und eine Aufnahme gemacht, ohne daß irgend etwas an der Lage der einzelnen Körner

geändert wurde. Es zeigte sich dabei (siehe Fig. 16), daß einige der Körner nach und nach verschwanden oder jedenfalls kleiner wurden. Diese Körner bestehen offenbar aus Bleiweiß, daß sich im Glyzerin auflöst. Andere Körner bleiben dagegen unverändert oder nehmen an Größe zu, indem von diesen Körnern aus dendritische Bildungen heranwuchsen, die offenbar aus der Flüssigkeit ausgeschieden worden. Diese Körner bestehen offenbar aus Zinkoxyd, an welchen sich nach und nach ein Gewebe aus Blei anlagert.

5. Ein ausgezogenes Glasrohr, das ein wenig trockenes Zinkoxyd enthielt, wurde mit trockenem Wasserstoff gefüllt, zugeschmolzen und bestrahlt, zunächst einige Stunden mit Quecksilberlicht, dann ein halbes Jahr lang mit Sonnenlicht und zerstreutem Tageslicht, ohne daß auch nur die geringste Menge von Wasser oder Zink gebildet wurde.

6. Die eine Seite eines weiten Glasrohres wurde mit einer Schicht von der Mischung Zinkoxyd-Glycerin bedeckt. Das Rohr wurde evakuiert und zugeschmolzen, darauf einige Stunden mit Quecksilberlicht und nachher 14 Tage mit Sonnenlicht und zerstreutem Tageslicht bestrahlt, wobei nur eine sehr geringe Spur von Glyzerose gebildet wurde.

Die lichtelektrische Empfindlichkeit des Zinkoxyds.

In verschiedenen Versuchsreihen wurde vergebens nach einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Mischung Zinkoxyd-Glycerin durch Bestrahlung gesucht.

Dagegen zeigten Zinkoxydelektroden, in eine Flüssigkeit getaucht, eine recht bedeutende Potentialänderung durch Bestrahlung (Becquerel-Effekt), wobei die bestrahlte Elektrode stets negativ gegen die unbestrahlte wurde (normaler Effekt). Die Elektroden wurden zunächst in der Weise hergestellt, daß Zinkoxyd mit $4\,^0/_0$iger Gelatinelösung vermischt und auf eine Platinblechelektrode verteilt wurde, die nach dem Erstarren in eine mit Wasser gefüllte Kuvette mit Quarzwänden gestellt wurde. Die meisten Elektroden wurden aber in der Weise hergestellt, das eine rauh gemachte Platinblechelektrode in den Dampf von brennendem Zink gehalten wurde. Die Elektrode wurde dadurch mit einer sehr dünnen, fast unsichtbaren, aber sehr gut haftenden Schicht von Zinkoxyd bedeckt.

Bei voller Bestrahlung mit der Quarz-Quecksilberlampe in 20 cm Entfernung, wobei die Zelle in einem Wasserbecken mit

Quarzfenster angebracht war, stieg die Spannung im Laufe von 3—6 Minuten auf höchstens 0,38 Volt, und fiel beim Verdunkeln im Laufe von durchschnittlich 10 Minuten wieder auf den Nullwert herab. Versuche im monochromatischen Lichte zeigten, wie zu erwarten war, daß die Wirkung im Blau nur schwach, im Violett stärker und im Ultraviolett (366 und 313 $\mu\mu$) am stärksten war.

Es gelang nicht, die erhaltenen Werte theoretisch zu verwerten, und es hat deshalb kein Interesse, die Messungen anzuführen.

Resultate dieser Arbeit.

1. Gewisse Sorten von Zinkoxyd wirken bei einer Reihe von Prozessen optisch sensibilisierend.

2. Dabei bleibt das Zinkoxyd vollkommen unverändert.

3. Die Wirkung rührt von einer unbekannten Verunreinigung her.

4. Die Wirkung hängt nicht mit der sichtbaren Lumineszenz des Zinkoxyds zusammen.

5. Zinkoxydelektroden in Wasser und wäßrigen Lösungen zeigen bei Bestrahlung eine bedeutende Potentialänderung.

6. Mennige und Bleioxyd können auf Cyanin eine optisch sensibilisierende Wirkung ausüben.

7. Diese Wirkung betrifft ein Spektralgebiet, wo der Sensibilisator nur selektive Absorption, aber keine eigene Lichtempfindlichkeit autweist.

8. Die ultraviolette Absorption einer Reihe von festen Stoffen wurde mittels Lumineszenzbeobachtungen festgestellt.

Kopenhagen, November 1921.

(Eingegangen am 27. November 1921.)



Über die optische Sensibilisierung. IV.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem photochemisch-photographischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

Mit 4 Figuren im Text.

Über Ozonbildung durch optische Sensibilisierung.

In seiner vortrefflichen Übersicht über die Photochemie hat Weigert[1]) die Behauptung ausgesprochen, daß die Umwandlung von Strahlung in chemische Energie, wie sie im reversiblen photochemischen Prozeß vor sich geht, unter keinen Umständen — wenn die Bestrahlung konstant gehalten wird — durch Zusatz eines fremden Stoffes, der nicht am Prozesse teilnimmt, vergrößert werden kann. Mit anderen Worten, nach Weigert läßt sich ein reversibler photochemischer Prozeß nicht optisch sensibilisieren.

Die von mir vertretene Strahlungstheorie der optischen Sensibilisierung[2]) führt dagegen zu einem ganz anderen Ergebnis. Wenn das aktive Zinkoxyd[3]), wie ich annehme, wenn es bestrahlt wird, eine dunkle Strahlung von hoher Frequenz aussendet, so kann diese sekundäre Strahlung offenbar sehr wohl eine photochemische Gleichgewichtsverschiebung in einen Stoff hervorbringen, die die Strahlung absorbiert, wenn dieser Stoff mit einem Lichte bestrahlt wird, für welches es sonst nicht empfindlich ist.

Die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon läßt sich, wie Lenard und Regener[4]) gezeigt haben, durch ultraviolette Strahlung hervorrufen, deren Frequenz so hoch ist, daß sie vom Sauerstoff kräftig absorbiert wird, d. h. mit Wellenlängen gegen 200 $\mu\mu$ hin. Diese wirksame Strahlung wird selbst von dünnstem Glase absorbiert.

Für die ersten Versuche wurden gewöhnliche Reagiergläser in den oberen drei Vierteln mit Stanniol umwickelt. Im Stopfen

[1]) Die chem. Wirkungen d. Lichts. 1911. S. 16—17.

[2]) Über die opt. Sensibilisierung. V.

[3]) Zeitschr. f. wiss. Phot. 21. 45. 1921.

[4]) Lenard, Ann. d. Physik (4) 1. 486. 1900. — Regener, Sitzungsber. d. Berliner Akad. 1904. 1228; Ann. d. Physik (4) 20. 1033. 1906.

wurde ein langer, schmaler Streifen Filtrierpapier befestigt, der mit Kaliumjodidlösung befeuchtet war. Auf dem Boden des Glases wurde ein wenig Zinkoxyd gelegt. Bei seitlicher Bestrahlung mit Quecksilberlicht wurde im Laufe von $^1/_2$ bis 1 Stunde die untere Kante des Papieres braungefärbt. Gleichzeitige Kontrollversuche ohne Zinkoxyd ergaben keine Färbung. Bei direkter Bestrahlung des Papieres im gleichen Glase ohne Stanniol wurde das Papier nicht gefärbt. Reagiergläser, die in Stanniol vollkommen eingehüllt waren und Zinkoxyd auf dem Boden enthielten, gaben auch keine Färbung des Papiers.

Vergleichende Versuche zeigten nun, daß die Wirkung am stärksten war, wenn erstens das Kaliumjodidpapier feucht war, zweitens die Kaliumjodidlösung Alkohol und drittens Stärke enthielt, viertens die Lösung sehr konzentriert war. Bei den folgenden Versuchen wurde deshalb stets eine Lösung von 10 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser und 80 ccm Alkohol verwendet, die mit gleichem Volum einprozentiger Stärkelösung vermischt wurde. Jedoch wurden sämtliche wichtigere Versuche auch mit einer rein wäßrigen Lösung wiederholt, wobei überall die gleichen Ergebnisse erhalten wurden, wenn nur etwas länger belichtet wurde.

An Stelle der Reagiergläser wurde eine zylindrische Glasschale mit flachem Boden verwendet (siehe Fig. 1). Zwei Korkstücke *B B* tragen zwei Glasstücke *C C*, zwischen welche eine längliche Öffnung *D* sich befindet. Auf den Boden der Schale zwischen die Korkstücke wurde der zu untersuchende Stoff gelegt; entweder direkt auf den Boden oder, wenn er mit einer Flüssigkeit vermischt werden sollte, auf einer kleinen Glasplatte, die dann auf den Boden gelegt wurde. Auf die Glasstücke *C C* wurde eine runde Scheibe von Filtrierpapier gelegt, die mit der Kaliumjodidlösung befeuchtet war. Die Schale wurde mit einem Pappstück bedeckt und ein wenig niedriger als das Lichtrohr der Quarz-Quecksilberlampe aufgestellt, so daß die Schicht auf dem Boden der Schale schräg von oben durch die Glaswand bestrahlt wurde. In den ersten Versuchen kam das Licht aus der Richtung des Pfeiles. Die obere Hälfte der zylindrischen Glaswand war mit schwarzem Papier bedeckt, so daß das Kaliumjodidpapier vor direkter Bestrahlung geschützt war. Bei vergleichenden Versuchen wurden zwei solche Schalen verwendet, die vollkommen gleich ausgestattet waren und mit Zinkoxyd, resp. mit dem Stoffe beschickt wurden, dessen Wirkung mit derjenigen des Zinkoxyds verglichen werden

sollte. Bei Wiederholung des Versuches wurden dann die Schalen vertauscht. Die Versuche ergaben die folgenden Resultate:

Mit Zinkoxyd auf dem Boden kam schon nach 10 Minuten (die Lampe war etwa 25 cm entfernt) eine kräftige Färbung auf den Teil des Papieres, welcher über dem Zwischenraum zwischen den Glasstücken *C C'* lag. Wenn das Papier sich scharf an die

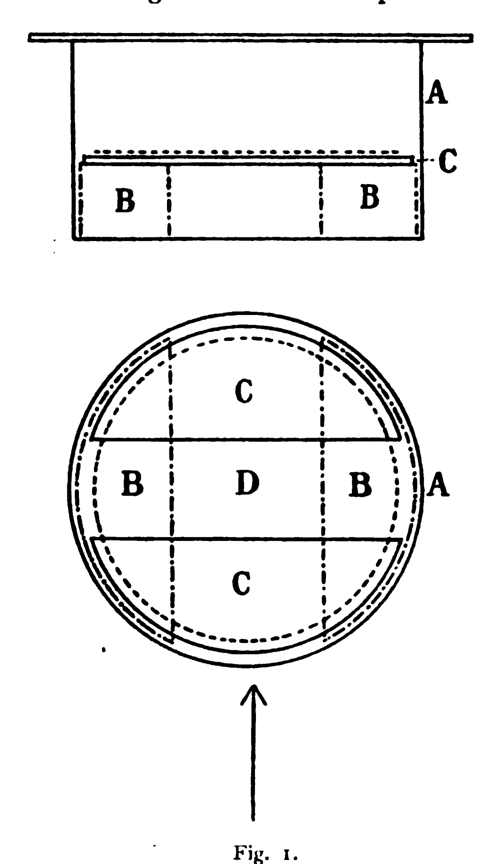


Fig. 1.

Ecken der Glasstücke schmiegte, war diese Färbung vollkommen scharf begrenzt. Dagegen gab weder Bleiweiß, Magnesiumoxyd, Merkurichlorid noch Merkurochlorid irgendwelche Färbung, auch bei sehr langer Bestrahlung nicht. Auch dreiprozentiges Wasserstoffsuperoxyd ergab bei sehr langer Bestrahlung mit Tageslicht keine Färbung.

Eine dünne Glimmerplatte, die quer über den Zwischenraum zwischen den Glasstücken gelegt wurde, verhinderte vollständig die

Färbung. Eine dünne Quarzplatte hatte die gleiche Wirkung. Es handelt sich also nicht um eine direkte oder indirekte Bestrahlung des Papieres, sondern um eine materielle Einwirkung. In gleiche Richtung weist die Beobachtung, daß ein Luftstrom, der zwischen den Glasplatten und dem Zinkoxyd hindurch geführt wurde, die Färbung bedeutend abschwächte.

Die folgenden Versuche sollen den Nachweis führen, daß diese materielle Emanation aus Ozon besteht.

Auf den unteren Seiten der einen Hälfte der beiden Glasstücke wurden mit Kautschukkitt zwei Stück frischer, schwarzer Kautschuk befestigt, so daß die Kanten dieser Kautschukstücke ein wenig über die Kanten der Glasstücke hinausragten. Der Zwischenraum zwischen den Glasstücken wurde hierdurch auf seiner einen

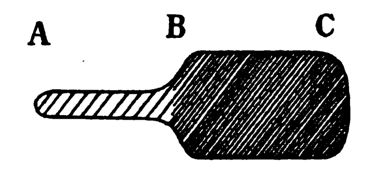


Fig. 2.

Hälfte um etwa 2 mm verringert. Unter diesen Umständen kam eine Färbung zustande, wie sie in Fig. 2 skizziert worden ist.

Die Partie *A—B*, die zwischen den Kautschukstücken lag, war nicht allein weit schmaler, sondern auch weit schwächer gefärbt als die Partie *B—C*, wo sich kein Kautschuk befand. Die Emanation, die das Kaliumjodidpapier färbt, wird also auch von Kautschuk absorbiert oder zerstört, und ist deshalb als Ozon aufzufassen.

In weiteren Versuchen wurden die beiden Glasstücke auf je ein Korkstück festgeleimt, so daß die Strahlung jetzt den Zwischenraum zwischen den Glasstücken der Länge nach passierte. Die Färbung nahm dann von der vorderen Kante des Papieres (gegen die Lampe hin) nach hinten sehr schnell ab. Bei gleichzeitiger Bestrahlung von zwei Behältern in verschiedenen Abständen von der Lampe war die stärkste Färbung im fernsten Behälter weit kräftiger als die schwächste Färbung im nächsten Behälter. Da die Strahlung, die eine Glaswand passiert hat, von der Luft absolut nicht absorbiert wird, konnte dies Ergebnis nicht durch eine besonders starke Absorption im Luftraum innerhalb des Behälters erklärt werden. Sowohl schräge wie senkrechte Aufstellung des Zinkoxyds (mit Alkohol auf einen Glasstreifen verrieben und eingetrocknet)

ergab die gleiche starke Abnahme der Färbung nach hinten. Wurde der Streifen mit Zinkoxyd hinten im Behälter senkrecht aufgestellt, so daß die Strahlung senkrecht auf die Schicht einfiel, so wurde das Papier in der Mitte am wenigsten gefärbt, wogegen die Färbung sowohl nach vorn, gegen die Lampe, und nach hinten, gegen das Zinkoxyd, zunahm. Dieses Ergebnis konnte ja darauf deuten, daß das bestrahlte Zinkoxyd selbst eine Emanation aussendet, die mit Hilfe der Strahlung Ozon bildet. Die folgenden Versuche zeigen jedoch, daß die beschriebenen Erscheinungen nur dadurch zustande kommen, daß das spezifisch schwere Ozon längs dem Boden des Behälters gleitet und darauf an der vorderen Wand infolge der

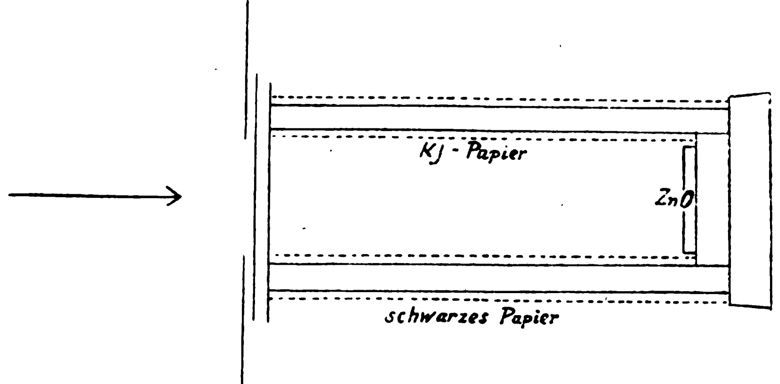


Fig. 3.

durch die Bestrahlung hervorgebrachten Erwärmung, wieder gehoben wird. Die Filtrierpapierscheibe schließt sich nämlich nicht vollkommen an die Wand des Behälters an, so daß ein Zwischenraum vorhanden ist, wo die erhitzte Luft in die Höhe gehen und den Ozon mit sich führen kann.

Dieser Transport wurde auf folgende Weise verhindert. Ein kurzes, weites Glasrohr wurde an dem einen Ende mit einer aufgekitteten Glasplatte verschlossen und auf seiner ganzen Länge mit schwarzem Papier umwickelt. Das Kaliumjodidpapier wurde, zylindrisch aufgerollt, in das Rohr eingeführt, so daß es die ganze Innenwand bedeckte. Das Zinkoxyd war auf einer Glasplatte angebracht, die auf einem Korkstopfen saß, der das hintere Ende des Rohres schloß (siehe Fig. 3).

Unter diesen Umständen trat die stärkste Färbung dicht am Zinkoxyd auf und die Färbung nahm gegen die Lampe hin schnell ab, ohne irgendwelche Andeutung eines Minimums.

Endlich wurde im ursprünglich verwendeten Behälter sowohl oben wie unten Kaliumjodidpapier angebracht, während die Zinkoxydschicht im Hintergrunde senkrecht aufgestellt wurde. Sowohl auf dem oberen wie auf dem unteren Papierstreifen kam dann eine Färbung, die dicht beim Zinkoxyd am stärksten war und gegen die Lampe hin schnell abnahm. An der vorderen Kante trat aber gar keine Färbung auf. Der untere Papierstreifen hat folglich das Ozon absorbiert, so daß es nicht mehr über dem Boden gleiten und an der Vorderwand aufsteigen konnte.

Von der Vorstellung ausgehend, daß das Ozon in diesen Versuchen dadurch erzeugt wurde, daß der Sauerstoff die sekundäre Strahlung, die vom bestrahlten Zinkoxyd ausgeht, absorbiert, würde es von Bedeutung sein, zu untersuchen, ob andere Stoffe diese Strahlung absorbieren können oder nicht. Verschiedene Stoffe wurden deshalb mit Zinkoxyd vermischt und im oben besprochenen Apparat angebracht, wobei ein zweiter Apparat, mit reinem Zinkoxyd beschickt, gleichzeitig bestrahlt wurde.

Die folgenden Stoffe waren dabei ohne Einfluß auf die Wirkung: feuchte Luft, $BiO \cdot NO_3$, $HgCl$, $HgCl_2$, Flußspat und $AgNO_3$.

Die folgenden Stoffe vernichteten die Wirkung: $PbCO_3$, Wasser, PbO, HgO, Pb_3O_4, Äthylalkohol, Azeton, $Bi(OH)_3$, $BiO \cdot Cl$, Bi_2O_3, Ammoniumoxalat, MgO, As_2O_3, Glyzerin.

Es ist dabei zu bedenken, daß die Hemmung sehr wohl dadurch verursacht werden kann, daß der zugesetzte Stoff oder ein Reaktionsprodukt desselben, mit dem Ozon reagiert. Die Wirkung des Glyzerins konnte in dieser Weise erklärt werden, indem die beim Bestrahlen gebildete Glyzerose von Ozon oxydiert wird. Ein neuer Versuch mit reinem Zinkoxyd, wobei auf dem einen Korkstück ein Streifen Filtrierpapier, der mit Glyzerin befeuchtet war, angebracht wurde, zeigte aber keinen Unterschied in der Färbung gegenüber dem gleichzeitigen Kontrollversuch ohne Glyzerin. Die Wirkung der Flüssigkeiten beruht vielleicht darauf, daß sie die Berührung zwischen Zinkoxyd und Sauerstoff verhindern. Etwas derartiges läßt sich dagegen nicht von den pulverförmigen Stoffen annehmen, die wohl auch nicht mit dem Ozon reagieren können.

Da die vermutete Strahlung stark vom Sauerstoff absorbiert werden muß, habe ich versucht, sie in einem evakuierten Apparat von der in Fig. 4 gezeigten Form nachzuweisen. Die Mischung Zinkoxyd-Glyzerin wurde auf der Platte *C* angebracht. Die Deck-

platte *A* wurde durchbohrt und das Loch mit einer aufgekitteten Platte von Quarz, Flußspat oder Sublimat geschlossen.

Die drei letztgenannten Stoffe sind ohne Einwirkung auf die Ozonbildung und werden deshalb die vermutete Strahlung durchgehen lassen. Dicht über der aufgekitteten Platte, aber ohne Berührung mit dieser, wurde ein Stück feuchtes Kaliumjodidpapier angebracht, das gegen direkte Bestrahlung geschützt war. In

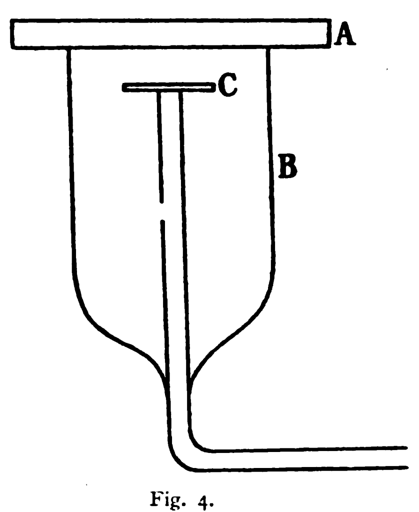


Fig. 4.

einigen Versuchen wurde der Behälter mehrmals abwechselnd mit Wasserstoff gefüllt und evakuiert (bis 0,0005—0,0001 mm Hg). Die Versuche ergaben durchweg negative Resultate.

Resultate dieser Arbeit.

1. Gewisse Sorten von Zinkoxyd können bei Bestrahlung durch Glas die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon bewirken.

2. Es wurden einige Stoffe gefunden, welche diese Wirkung nicht hemmen, während gewisse andere Stoffe die Wirkung vernichten.

Kopenhagen, November 1921.

(Eingegangen am 27. November 1921.)

Über die optische Sensibilisierung. V.

Von

Chr. Winther.

I. Über die Möglichkeit der optischen Sensibilisierung.

Es liegen in der Literatur eine große Menge von Arbeiten vor, die den Zweck haben, irgend einen Zusammenhang festzustellen zwischen den chemischen oder physikalischen Eigenschaften der Stoffe und ihrer Fähigkeit, andere Stoffe optisch zu sensibilisieren. Die meisten dieser Arbeiten beziehen sich auf die photographische Platte und ihre optische Sensibilisierung. Wenn nun auch diese Verhältnisse eine eminente praktische Bedeutung besitzen, so darf doch nicht vergessen werden, daß sie gleichzeitig zu den kompliziertesten Erscheinungen zählen, mit welchen sich die Photochemie überhaupt beschäftigt, und es liegt vielleicht daran, daß diese Arbeiten bisher keine nennenswerten Resultate ergeben haben, mit der alleinigen Ausnahme des Nachweises, der von Eder[1]) herrührt, daß der Sensibilisator das Bromsilber jedenfalls anfärben muß, daß aber diese Eigenschaft nicht genügt, um Sensibilisierung hervorzurufen. Diese Beschränkung auf einen einzelnen photochemischen Prozeß hat auch zur Folge gehabt, daß das Hauptgewicht auf die Eigenschaften des Sensibilisators gelegt wurde, während gar nicht danach gefragt wurde, welche Eigentümlichkeiten der photochemische Prozeß besitzen soll, um überhaupt optisch sensibilisiert werden zu können.

Wie später (siehe S. 178) näher ausgeführt werden wird, ist die optische Sensibilisierung oftmals eine sehr komplizierte Erscheinung, indem der Sensibilisator zeitweilig selbst verändert wird, während er seine sensibilisierende Wirkung ausübt. In der vorangehenden Abhandlung[2]) habe ich gezeigt, daß diese Umwandlung bei dem optischen Sensibilisator Zinkoxyd nicht stattfindet. Das Zinkoxyd repräsentiert deshalb (wie auch das Chlor in den Versuchen von Weigert[3]) den optischen Sensibilisator in seiner typischen Form, und es steht deshalb zu erwarten, daß eventuelle Regelmäßigkeiten hier besonders scharf hervortreten werden. Meine Versuche mit

---

[1]) Monatsh. f. Chemie **6**. 1. 1885.

[2]) Über die optische Sensibilisierung. III.

[3]) Ann. d. Physik [4] **24**. 243. 1907; Zeitschr. f. Elektrochemie **14**. 591. 1908.

Zinkoxyd (loc. cit.) zeigen denn auch, daß es auf diesem Gebiete eine äußerst einfache Regel gibt, die folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

Je weniger empfindlich ein Prozeß ist für eine bestimmte Wellenlänge, desto leichter zugänglich ist er für optische Sensibilisierung für diese Wellenlänge und umgekehrt.

Der in dieser Weise charakterisierte Gegensatz zwischen der ursprünglichen Empfindlichkeit und der Möglichkeit für optische Sensibilisierung wird durch die folgenden Beobachtungen dokumentiert:

Stoff	Ursprüngliche Empfindlichkeit	Wirkung des Zinkoxyds
	Bleiverbindungen:	
$PbCO_3$ + Glyzerin	äußerst schwach	sehr stark
Pb_3O_4 + „	schwach	stark
PbO + „	stark	o
PbO + Oxalat	stark	o
Pb_3O_4 + „	stark	o
$PbCl_2$ + Glyzerin	o	schwach
$PbBr_2$ + „	schwach	fast o
	Wismutverbindungen:	
$BiO \cdot NO_3$ + Glyzerin	o	stark
Bi_2O_3 + „	schwach	schwach
$BiO \cdot Cl$ + „	stark	o
$Bi(OH)_3$ + „	sehr stark	schwach hemmend
	Silberverbindungen:	
$AgNO_3$ + Wasser	o	sehr stark
AgJ + Glyzerin	o	sehr stark
$AgBr$ + „	stark	o
$AgCl$ + „	ungeheuer stark	hemmend
	Quecksilberverbindungen:	
$HgCl_2$ + Glyzerin	o	stark
$HgNH_2Cl$ + „	o	mittel
HgJ_2 + „	o	mittel
Hg_2Cl_2 + „	sehr schwach	sehr schwach
HgO + „	stark	hemmend
	Andere Stoffe:	
O_2 + Glyzerin	o	sehr stark
K_2CrO_4 + „	o	stark
U-nitrat + „	sehr schwach	stark
$NiSO_4$ + „	o	schwach
$CoCl_2$ + „	o	mittel
$MnSO_4$ + „	o	schwach
$CuSO_4$ + „	o	stark
$KMnO_4$ + „	o	stark
J_2 + Alkohol	sehr schwach	stark

Nachdem diese Regelmäßigkeit gefunden war, habe ich in der Literatur die folgenden Fälle gefunden:

Stoff	Ursprüngliche Empfindlichkeit	Als Sensibilisator versucht	Wirkung	Literatur
		Oxalsäurereihe:		
Oxalsäure + Sauerstoff	schwach	Ferrisalz	sehr stark	(1)
Edersche Flüssigkeit	äußerst schwach	Ferrisalz	sehr stark	(2)
„ „	äußerst schwach	Eosin u. andere Farbstoffe	sehr stark	(3)
Ferrioxalat	stark	Curcuma u. andere Stoffe	o	(4)
		Gelatinereihe:		
Gelatine + Sauerstoff	schwach	Bichromat	sehr stark	(5)
„ „	schwach	Erythrosin u. a. Farbstoffe	sehr stark	(6)
Bichromatgelatine	stark	Erythrosin u. a. Farbstoffe	o	(7)
		Jodwasserstoffreihe:		
$KJ + O_2$	äußerst schwach	Farbstoffe	stark	(8)
$HJ + O_2$	stark	Farbstoffe	schwach	(9)
		Weigerts Versuche:		
$H_2 + O_2$	o	Chlor	stark	(10)
$HCl + O_2$	o	Chlor	stark	
$SO_2 + O_2$	o	Chlor	stark	
$O_3 \rightarrow O_2$	o	Chlor	stark	
$N_2 + H_2$	o	Chlor	zweifelhaft	(11)
		Andere Stoffe:		
$FeSO_4 + O_2$	sehr schwach	Eosin	mittel	(12)
$Cl_2 + H_2O$	mittel	$AuCl_3$, J_2	o	(13)
Fuchsin + O_2	fast o	Chrysanilin	stark	(14)
$Na_3AsO_3 + O_2$	schwach	Farbstoffe	stark	(15)
H_2O_2	sehr schwach	$K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$	stark	(16)
β-Naphtol + O_2	sehr schwach	Farbstoffe	stark	(17)

Eine Erklärung dieser, bei unmittelbarer Betrachtung höchst rätselhafter Regel ergibt sich daraus, daß, wie ich an anderer Stelle[1]) nachgewiesen habe, die spezifische photochemische Wirkung für viele Photolysen zwischen ziemlich engen Grenzen eingeschlossen ist. Die in diesem Abschnitte aufgestellte Regel betrifft die Empfindlichkeit im Verhältnis zum einfallenden Lichte. Wenn diese Empfindlichkeit aus irgendeinem Grund gering ist, entweder weil die Absorption gering ist, oder weil die chemischen Bedingungen für eine Umwandlung fehlen, so hat — wenigstens im erstgenannten Falle — der Sensibilisator die Möglichkeit, auf den Prozeß einzuwirken. Ist dagegen die Empfindlichkeit im Verhältnis zum einfallenden Lichte groß, so vermag der Sensibilisator sie nicht weiter zu vermehren, weil die absorbierte Lichtenergie schon im voraus

[1]) Det Kgl. Danske Vidensk. Selskabs Mathemat-fysisk. Medd. II. 3. 1920 (in englischer Sprache).

vollständig ausgenutzt wird. In den zwischenliegenden Fällen teilt sich die absorbierte Energie zwischen dem ursprünglichen Stoff und dem Sensibilisator und dieser hat deshalb nur eine mittelmäßige Wirkung auf den ursprünglichen Prozeß.

II. Die Theorie der optischen Sensibilisierung.

In einem vorangehenden Abschnitte[1]) wurde gezeigt, daß das Zinkoxyd während seiner Wirksamkeit als optischer Sensibilisator selbst vollkommen unverändert verbleibt. Ganz ebenso verhält sich das Chlor, das nach Weigert[2]) die Zersetzung des Ozons optisch sensibilisiert, ohne selbst verändert zu werden. Eosin wirkt optisch sensibilisierend auf die Oxydation des Ferrosulfates und wird gleichzeitig zerstört. Wie aber Oxholt-Howe und ich[3]) früher gezeigt haben, ist die Umwandlung des Eosins von seiner Wirksamkeit als Sensibilisator vollkommen unabhängig, und ist folglich nur als eine gleichzeitig verlaufende Nebenreaktion aufzufassen.

Ganz anders verhält sich das Ferrooxalat, das durch seine Oxydation das Merkurioxalat zur Umwandlung in Merkurosalz und Kohlendioxyd veranlaßt, wodurch das Ferrioxalat, das durch Bestrahlung zu Ferrooxalat reduziert wird, als optischer Sensibilisator für die Umwandlung des Merkurioxalates wirken kann.[4]) In diesem Falle ist es eben die Umwandlung des Sensibilisators, welche die Wirkung verursacht. Der Unterschied gegenüber den oben genannten Beispielen ist jedoch nur scheinbar. In einer früheren Abhandlung[5]) wurde gezeigt, daß das Zinkoxyd durch Bestrahlung in eine andere Form umgewandelt wird, die im Dunkeln langsam wieder die normale Form zurückbildet. Etwas ähnliches geschieht sicher auch bei der Bestrahlung des Chlors. Draper[6]), Becquerel und Fremy[7]) und Mellor[8]) haben anscheinend gezeigt, daß das bestrahlte Chlor sich schneller mit Wasserstoff umsetzt als das unbestrahlte. Bunsen und Roscoe[9]) sowie Bodenstein[10]) konnten

[1]) Über die optische Sensibilisierung. III.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. **14**. 591. 1908
[3]) Diese Zeitschr. **13**. 89. 1913.
[4]) Diese Zeitschr. **7**. 409. 1909; **8**. 197. 1910.
[5]) Diese Zeitschr. **21**. 45. 1921.
[6]) Phil. Mag. (3) **23**. 388. 1843; **25**. 1. 1844; **27**. 327. 1845; (4) **14**. 321. 1857.
[7]) Becquerel, „La Lumière“ II. 48. 1868.
[8]) Proc. chem. Soc. **20**. 140. 1904.
[9]) Pogg. Ann. **100**. 508. 1857; Phil. Mag. (4) **14**. 504. 1857.
[10]) Zeitschr. f. Elektroch. **22**. 206. 1916.

diese Eigenschaft nicht wiederfinden. Die Frage ist aber jedenfalls nicht entschieden.[1]) Die heutige Auffassung des Mechanismus der photochemischen Prozesse geht ja auch darauf hinaus, daß der primäre Prozeß überall in einer Vergrößerung der freien Energie des eigentlich empfindlichen Stoffes besteht. In der Regel wird darauf ein sekundärer Dunkelprozeß folgen, indem der bestrahlte Stoff sich mit anderen Molekeln oder intramolekular umsetzt. In den Fällen, wo dies nicht möglich ist, führt diese Energieaufspeicherung zu einem reversiblen Prozeß. Die maximale Menge der Lichtform, die der verwendeten Intensität und Wellenlänge entspricht, hält sich dann nur so lange konstant, als die Bestrahlung konstant gehalten wird. Beim Verdunkeln fängt die Lichtform an, sich freiwillig in die Dunkelform umzuwandeln, und zwar unter Abgabe der aufgenommenen Energie, wie es z. B. von der Phosphoreszenz und von verschiedenen Photolysen bekannt ist, wo die reversible Bildung einer Lichtform direkt nachgewiesen wurde. In gleicher Weise pendelt nun auch das Eisen im eisenhaltigen Merkurioxalat zwischen Ferro- und Ferriform hin und her.

Es ist dann die Frage, in welcher Form diese Energie abgegeben wird. Die Beobachtungen, die in mehreren vorangehenden Abhandlungen[2]) mitgeteilt wurden, weisen alle in eine bestimmte Richtung. Das Verhalten des Zinkoxyds im allgemeinen, die langsame Zunahme seiner Lumineszenz und deren langsames, unsichtbares Abklingen, seine Unveränderlichkeit, währenddem es andere Stoffe und Mischungen zur Umsetzung bringt, seine Fähigkeit, in bestrahltem Zustande Sauerstoff in Ozon umzuwandeln, eine Umwandlung, die sonst nur durch Zuführung strahlender Energie möglich ist — alles weist darauf hin, daß jedenfalls ein Teil der Energie, die das bestrahlte Zinkoxyd bei seiner Zurückbildung zur Dunkelform abgibt, in Form von Strahlung abgegeben wird.

In dieselbe Richtung weisen die Beobachtungen über die Oxydation des Jodwasserstoffs, die ich an anderer Stelle[3]) mitgeteilt habe. Schon der Umstand, daß die absorbierte Energie vollständig dazu ausgenutzt wird, die Jodionen in reaktionsfähigem Zustand zu setzen, ist an sich sehr unerwartet und merkwürdig. Noch merkwürdiger wird es, wenn man bedenkt, daß die verwendeten Wellen-

[1]) Vgl. Bevan, Proc. Roy. Soc. **72**. 5. 1903; Phil. Trans. A. **202**. 71. 1904.

[2]) Diese Zeitschr. **21**. 45. 1921. Über die optische Sensibilisierung III u. IV.

[3]) Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. II, 2 u. 3, 1920 (in englischer Sprache).

längen gar nicht direkt auf die Jodionen wirken können, weil sie von ihnen überhaupt nicht absorbiert werden. Weiter ist es sehr wichtig zu bemerken, daß das Jodion im äußersten Ultraviolett das gleiche Absorptionsgebiet besitzt wie das Trijodion, das hier als optischer Sensibilisator wirkt, also die Lichtenergie empfängt und zum Jodion überführt. Wenn nun die Energie, die das Trijodion z. B. im Blau absorbiert, tatsächlich von einem Stoff vollständig ausgenutzt wird, der erst im äußersten Ultraviolett, und zwar im gleichen Gebiete wie das Trijodion selbst absorbiert, so liegt die Schlußfolgerung sehr nahe, daß es sich auch hier um die Umwandlung einer Art von strahlender Energie in eine andere handelt. Diese Umwandlung muß hier, wie auch beim Zinkoxyd, von großen zu kleinen Wellenlängen gehen, also in der entgegengesetzten Richtung wie die Umwandlungen, die von der Phosphoreszenz und Fluoreszenz her bekannt sind. Weiter wird verlangt, daß sie quantitativ sein soll, während man sonst, jedenfalls für die Fluoreszenz, nur mit einer sehr geringen Ausbeute von solchen Transformationen zu rechnen gewöhnt ist. Nun liegt ja die Möglichkeit vor, wie Stark[1]) annimmt, daß diese geringe Ausbeute durch innere Absorption der transformierten Strahlung hervorgebracht wird. Etwas ähnliches ist ja schon von der Phosphoreszenz her bekannt, wo die Lichtausbeute kleiner wird, wenn der wirksame Stoff in mehr als der optimalen Konzentration vorhanden ist. Liegt eben diese optimale Konzentration vor, so ist dagegen die Lichtausbeute nach Lenard[2]) wahrscheinlich quantitativ. Die Lichtmenge, welche die wirksamen Zentren für sich absorbieren, läßt sich wohl nicht direkt messen. Die gesamte Lichtsumme, welche jedes Atom des aktiven Stoffes während des totalen Abklingens abgibt, beziffert sich aber auf eine ganze und kleine Anzahl von Quanten, die in naher Beziehung zur Valenz des Metalles steht. Es deutet dies sehr stark darauf hin, daß das, was hier gemessen wurde, nicht nur die gesamte Lichtabgabe, sondern auch die gesamte Energieabgabe darstellt.

Auch bei der Phosphoreszenz ist man nur gewöhnt, mit einer Transformation von kleineren zu größeren Wellenlängen zu rechnen. Bis es also einmal vielleicht gelingen wird, die hypothetische Strahlung direkt nachzuweisen, wird ihre Annahme wahrscheinlich

---

[1]) Physikal. Zeitschr. **9**. 661. 1908.

[2]) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. **1912**, 5. Abh.; **1913**, 19. Abh.

auf physikalischer Seite starken Widerstand begegnen. Diese Annahme muß dann ihre Berechtigung darin suchen, daß sie jedenfalls eine brauchbare Arbeitshypothese darstellt, aus welcher eine Menge von Problemen hervorgehen, die experimentell angegriffen werden können.

Die bisher besprochenen Strahlungstransformationen in bestrahltem Zinkoxyd, Chlor und Trijodion sind alle der Phosphoreszenz darin ähnlich, daß sie reversible Lichtreaktionen darstellen. Nun läßt sich aber Strahlung auch mit Hilfe von einseitigen chemischen Prozessen hervorbringen. Es liegt jetzt schon eine ganze Menge von solchen chemilumineszenten Prozessen vor[1]), wobei jedoch bemerkt werden muß, daß die Untersuchung fast immer nur die sichtbare Lumineszenz berücksichtigt, so daß über die ultraviolette Chemilumineszenz fast gar nichts bekannt ist[2]). Daß eine solche möglich ist, darauf deutet die Tatsache, daß einzelne chemilumineszente Prozesse die Fähigkeit haben, die Luft leitend zu machen, wie z. B. die Oxydation des Phosphors und die Hydratation und Dehydratation des Chininsulfats.[3])

Ein solcher chemilumineszenter Prozeß, der eine sehr kurzwellige Strahlung aussendet, liegt nun meiner Meinung nach in der Oxydation des Ferrooxalates in verdünnter Lösung vor. Wie oben gesagt wurde, veranlaßt diese Oxydation gleichzeitig anwesendes Merkurioxalat zur Umwandlung in Merkurosalz und Kohlendioxyd. Sind Chlorionen vorhanden, so wird Kalomel ausgefällt. Diese Kalomelfällung bietet die folgenden Eigentümlichkeiten dar:

1. Für eine gegebene Sauerstoffkonzentration und veränderliche Ferrosalzkonzentration hat die Kalomelfällung bei einer bestimmten Ferrosalzkonzentration ein Maximum (in absolutem Maße).

2. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration wird diese optimale Ferrosalzkonzentration kleiner.

3. Der Induktionsfaktor, d. h. die Kalomelmenge (in Mol), die für jedes Mol oxydiertes Ferrosalz ausgeschieden wird, steigt — für eine gegebene Sauerstoffkonzentration und abnehmende Ferrosalzkonzentration — mit steigender Verdünnung des Ferrosalzes, und, wie es scheint, gegen einen für jede Sauerstoffkonzentration konstanten Maximumwert.

---

[1]) Siehe z. B. Trautz, Zeitschr. f. phys. Chem. **53**. 1. 1905.

[2]) Siehe jedoch diese Zeitschr. **21**. 50. 1921.

[3]) Siehe Richardson, „Emission of electricity from hot bodies", S. 285, 287. 1916.

4. Bei abnehmender Sauerstoffkonzentration steigt der Induktionsfaktor, der fast überall größer als 1 ist, sehr stark an, so daß er in den sauerstoffärmsten der untersuchten Lösungen bis auf 3—4000 stieg.

5. Die optimale Ferrosalzkonzentration ist der vorhandenen Sauerstoffkonzentration äquivalent. Ist die Sauerstoffkonzentration größer als dieser Wert, so wirkt der Sauerstoff hemmend.

6. Eine später vorgenommene Berechnung der früher ausgeführten Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit hat gezeigt, daß der Prozeß in fast sämtlichen Fällen nach der ersten Ordnung verläuft, wenn jede Versuchsreihe für sich berechnet wird. Die Vergleichung der verschiedenen Versuchsreihen zeigt aber, daß die Anfangsgeschwindigkeit (für die gleiche Sauerstoffkonzentration, die überall etwas größer als die Ferrosalzkonzentration ist) viel langsamer als die Ferrosalzkonzentration sinkt, so daß der totale Oxydationsprozeß desto schneller verläuft, je verdünnter die Ferrosalzlösung ist. Gleichzeitig steigt, wie oben bemerkt, der Induktionsfaktor.

Ein Prozeß wie der hier beschriebene läßt sich unter der Rubrik „Katalyse mit Verbrauch des Katalysators“ einsetzen, eine Bezeichnung, die auch für viele andere Prozesse angewandt werden kann[1]), die aber über der Natur des Prozesses gar nichts aussagt. Vom chemischen Gesichtspunkt aus liegt es am nächsten, zuerst an eine Übertragungskatalyse zu denken:

$$Fe^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Hg^{\cdot}$$

und

$$\text{Ferrioxalat} \rightarrow \text{Ferrooxalat} + CO_2.$$

Diese Auffassung ist aber unhaltbar, weil die Kalomelfällung unzweifelhaft der Oxydation des Ferrooxalates mit freiem Sauerstoff parallel läuft und gleichzeitig mit diesem Prozeß aufhört, während das oben angeführte Schema weder die Notwendigkeit oder Mitwirkung des Sauerstoffs noch das Aufhören des Prozesses erklärt, sondern im Gegenteil dazu führen muß, daß eine gegebene Menge Ferrosalz unbegrenzte Mengen von Merkurioxalat umwandeln kann.

Die beiden merkwürdigsten Eigentümlichkeiten bei dem hier besprochenen Prozesse, nämlich einerseits die angegebene Größe des Induktionsfaktors, andrerseits die Tatsache, daß die Reaktion

[1]) Luther und Schilow, Zeitschr. f. phys. Chem. 46. 777. 1903.

(die Oxydation des Ferrosalzes) nicht allein mit steigernder Verdünnung schneller verläuft, im Gegensatz zum Verhalten der gewöhnlichen chemischen Prozesse, sondern gleichzeitig stets wirksamer erscheint (steigender Induktionsfaktor), deuten bestimmt darauf hin, daß dieser Prozeß wesentlich anders als die gewöhnlichen chemischen Prozesse verläuft. So viel ich sehen kann, beruht der Unterschied erstens darauf, daß die reagierenden Stoffe in diesem Falle außerordentlich stark verdünnt sind, und zweitens auf dem Umstand, daß der vorliegende Prozeß:

$$\text{Ferrosalz} + O_2 \rightarrow \text{Ferrisalz}$$

so einfach ist, daß er im wesentlichen als eine Überführung einiger weniger Elektronen vom Eisenatom bis zum Sauerstoffatom beschrieben werden kann, in ganz ähnlicher Weise, wie nach der Theorie von Lenard[1]) das Anklingen und Abklingen der Phosphoreszenz erklärt wird.

Auch diese sehr eigentümlichen Verhältnisse lassen sich, so viel ich sehen kann, durch die Annahme erklären, daß die Oxydation des Ferrooxalates eine dunkle Strahlung aussendet. Da die reagierenden Stoffe hier so stark verdünnt sind, kann diese Strahlung ungehindert auf die umgebenden Moleküle (Merkurioxalat) einwirken, wodurch diese zur Umwandlung gezwungen werden. Auch hier muß man annehmen, daß das Ferrooxalat im äußeren Ultraviolett das gleiche Absorptionsgebiet wie sein Oxydationsprodukt, das Ferrioxalat, besitzt. Bei größeren Konzentrationen muß deshalb ein Teil der sekundären Strahlung, die wahrscheinlich in diesem Gebiete liegt, vom Ferrisalze absorbiert werden, und dabei für das Merkurisalz verloren gehen, wobei der Induktionsfaktor sinken muß.

Was nun die Frage nach der Natur dieser Strahlung angeht, so ist weiter zu bemerken, daß die Oxydation des Ferrooxalates in so genauem Verhältnis zur Konzentration des Sauerstoffs steht, daß sie nicht nur gehemmt wird, wenn die letztere zu groß wird, sondern zudem ein Optimum hat, wenn die Konzentration des Sauerstoffs derjenigen des Ferrosalzes einigermaßen äquivalent ist. Nach der Strahlungshypothese wird dies einfach dadurch erklärt, daß die sekundäre Strahlung vom Sauerstoff stark absorbiert wird. Die Beobachtung, daß bestrahltes Zinkoxyd den Sauerstoff zu Ozon umwandeln kann, weist für das Zinkoxyd in gleicher Richtung.

[1]) Ann. d. Physik (4) **15**. 671. 1904; **28**. 476. 1909; **31**. 641. 1909; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. **1912**, Abh. 5, Abh. 12, **1913**, Abh. 19.

Die Wellenlänge der sekundären Strahlung kann folglich höchst 200 $\mu\mu$ betragen und ist wahrscheinlich viel kleiner.

Die häufig beobachtete Sauerstoffhemmung bei photochemischen Prozessen[1]) beruht dann aller Wahrscheinlichkeit nach auf der starken Absorption der betreffenden sekundären Strahlungen seitens des Sauerstoffs.

Das Ergebnis der vorangehenden Betrachtungen wird die folgende Theorie der optischen Sensibilisierung:

Ein optischer Sensibilisator ist ein selektiv absorbierender Stoff, der in einem andern Spektralgebiete als dem, für welches die Sensibilisierung gilt, die gleiche Absorption wie der Akzeptor (das System, dessen Umwandlung beschleunigt wird) besitzt, oder der durch Bestrahlung ein zweites System bildet, das bei seinem Rückgang zur Dunkelform eine Strahlung aussendet, die vom Akzeptor absorbiert werden kann. Die Bedingung für eine kräftige Wirkung ist, daß der Sensibilisator entweder eine andere Phase als der Akzeptor bildet (ZnO) oder in einer so kleinen Konzentration vorhanden ist, daß sie nicht selbst einen wesentlichen Teil der sekundären Strahlung absorbieren kann. (Ferrooxalat).

Eine derartige Strahlungshypothese läßt sich wohl auch auf gewisse Dunkelprozesse anwenden, und zwar vor allem auf die gegenseitigen Einwirkungen gleichzeitig verlaufender Prozesse aufeinander, wie sie unter dem Namen gekoppelter oder induzierter Reaktionen bekannt sind.[2]) Nachdem das an anderer Stelle[3]) aufgestellte Gesetz des kritischen Nutzeffekts gezeigt hat, daß die absorbierte Strahlung vollständig ausgenutzt werden kann, wird es möglich sein, bestimmte Regeln für die Änderung dieser Induktionswirkung mit den Konzentrationen der beteiligten Stoffe aufzustellen, Regeln, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind.

Resultate dieser Arbeit.

1. Je weniger empfindlich ein Prozeß ist für eine bestimmte Wellenlänge, desto leichter zugänglich ist es für optische Sensibilisierung für diese Wellenlänge und umgekehrt.

---

[1]) Luther u. Goldberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **56**. 43. 1906.

[2]) A. Skrabal, Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge. **13**. H. 10. 1908.

[3]) Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Mat.-fys. Medd. II, 3, 1920 (in englischer Sprache).

2. Der Rückgang der durch Bestrahlung hervorgebrachten Formen der primär lichtempfindlichen Stoffe in die Dunkelformen geschieht wahrscheinlich oftmals unter Abgabe von dunkler Strahlung, die allem Anschein nach sehr kurzwellig (ultraviolett) ist.

3. Die Annahme, daß diese sekundäre Strahlung von dem zu sensibilisierenden Stoff stark absorbiert wird, führt zu einer Theorie der optischen Sensibilisierung.

Literatur.

1) De Vries, Versl. en meded. d. kon. Akad. v. Wetensch. (3) **1.** 114. 1884; Lemoine, Compt. rend. **112.** 936, 992, 1124. 1891; Winther, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8.** 208. 1910.

2) Kastle und Beatty, Amer. chem. Journ. **24.** 182 1900; Winther, Zeitschrift f. wiss. Photogr. **7.** 409. 1909; **8.** 197. 1910.

3) Gros, Zeitschr. für physikal. Chemie **37.** 188. 1901; Jodlbauer und Tappeiner, Deutsch. Arch. f. klin. Med. **82.** 1905; „Die sensib. Wirkg. fluoresc. Subst.“ 101. 1907; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38.** 2602. 1905; Winther, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9.** 205. 1911.

4) Draper, Phil. Mag. (4) **1.** 368. 1851.

5) Fox Talbot, Compt. rend. **36.** 780. 1853; Meisling, D. kgl. danske Vid. Selsk. Forh. **1908.** 167, 481 (in französischer Sprache).

6) Meisling, Dansk fotogr. Tidsskr. **1916.** 65, 73.

7) Tschörner, Photogr. Korresp. **1905.** 416.

8) Jodlbauer und Tappeiner, Deutsch. Arch. f. klin. Med. **82.** 1905; **86.** 1906; „Die sensib. Wirkg. fluoresc. Subst.“ 89, 146. 1907.

9) Plotnikow, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58.** 242. 1907; Pinnow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34.** 2528. 1901; Journ. f. prakt. Chemie **63.** 239. 1901.

10) Ann. d. Physik (4) **24.** 243. 1907; Zeitschr. f. Elektroch. **14.** 591. 1908.

11) Coehn und Prigent, Zeitschr. f. Elektroch. **20.** 275. 1914.

12) Edlefsen, Münch. med. Wochenschr. **51.** 1585. 1904; Winther und Oxholt-Howe, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13.** 98. 1913.

13) Draper, Phil. Mag. (4) **1.** 368. 1851.

14) Geiger, Photogr. Mitteil. **1884.** 132.

15) Jodlbauer und Tappeiner, Deutsch. Arch. f. klin. Med. **82.** 1905; „Die sensib. Wirkg. fluoresc. Subst.“ 86, 1907.

16) Kistiakowsky, Zeitschr. f. physikal. Chemie **35.** 431. 1900.

17) Edlefsen, Münch. med. Wochenschr. **51.** 1585. 1904.

Kopenhagen, November 1921.

Eingegangen am 27. November 1921.



Neue Verwendungsmöglichkeiten des Densitometers.

(Fortsetzung.)

Von

Helmut Naumann.

Mit 1 Figur im Text.

Im ersten Teile meiner Arbeit habe ich über die Ermittlung solcher Filter gesprochen, die künstliches Licht irgendwelcher Art dem weißen Tageslicht möglichst gleich machen sollen; für Metallfadenlampen lautet dieses Filter Toluidinblau 1,65 + Echtrot D 0,25, für Kohlenfadenlampen habe ich Toluidinblau 2,10 + Echtrot 0,33 gefunden.

Es kann aber auch der umgekehrte Fall eintreten, nämlich daß Tageslicht in künstliches irgendeiner Art zu verwandeln ist; aber noch häufiger sind die Fälle, wo man künstliches Licht einer Art in eine andere Art überführen muß. Die Art und Weise, wie man solche „Wandelfilter" ermittelt, ist genau dieselbe wie im I. Teil angegeben: den Spalt L_1 beleuchtet man mit der Lichtart, die in die andre verwandelt werden soll, und L_2 mit der, die hergestellt werden soll. Die Handhabung der Farbkeile, sowie die der Mattscheiben und Graukeile ist genau dieselbe. Man wird dabei oft noch eines dritten Keiles bedürfen, nämlich eines Gelbkeiles; man stellt ihn in der bekannten Weise aus Rapidfiltergelb her. Es genügt, wenn er bis zur Dichte 1 ansteigt. Als Kontrastfilter beim Eichen ist Säureviolett 1 bis 2 am besten.

Um z. B. Kohlenfadenlicht in Metallfadenlicht zu verwandeln, braucht man ein Filter Toluidinblau 0,45 + Echtrot 0,08; legt man zu ihm das Weißlichtfilter für Metallfadenlampen, so muß sich das Weißlichtfilter für Kohlenfadenlampen ergeben, und das Addieren der Farbstoffdichten zeigt, daß wirklich das bereits genannte Filter herauskommt.

Diese Wandelfilter kann man sehr gut bei Farbrasteraufnahmen benutzen, wenn es an dem Filter fehlt, das für das bei der Aufnahme benutzte Licht abgestimmt ist. Man schaltet dann einem

vorhandenen Filter, das für eine beliebige Lichtquelle bestimmt ist, dasjenige Wandelfilter vor, das das benutzte Licht dem der beliebigen Lichtquelle gleich macht. Es soll z. B. eine Aufnahme auf Autochromplatte beim Homogenkohlenlicht einer Bogenlampe gemacht werden, es stehe aber nur ein Filter zur Verfügung, das für Metallfadenlampen abgestimmt ist. Man schaltet dann diesem Filter das Wandelfilter vor, das Bogenlicht in Metallfadenlicht umwandelt; ich habe für meine Verhältnisse den Wert Rapidfiltergelb 0,70 + Echtrot 0,05 gefunden. Die Wirkungsweise dieses Filters ist klar: Das Bogenlicht wird durch das Wandelfilter in Metallfadenlicht umgewandelt, und das wird dann durch das ursprüngliche, vorhandene Filter von der Platte als Weißlicht wiedergegeben. Die Belichtungszeit läßt sich jetzt nicht mehr ohne weiteres angeben, denn durch das doppelte Filter werden oft alle drei Komponenten des Lichtes geschwächt, was eine unnötige Verlängerung bedingt. Es ist deshalb besser, sich das nötige Filter direkt herzustellen; das läßt sich im Densitometer leicht ausführen, wenn man, wie angenommen, irgendein andres Filter für eine andre Lichtquelle bereits besitzt. Man geht dann folgendermaßen vor: L_2 bedeckt man mit dem vorhandenen Gelbfilter und beleuchtet es mit der zugehörigen Lichtquelle. Das hindurchgehende Licht würde von der Rasterplatte also als weiß wiedergegeben werden. L_1 erleuchtet man mit dem Licht, bei dem die Aufnahme geschehen soll. Durch einen oder zwei der Keile wird dieses Licht auf dieselbe Färbung gebracht, dann die Dichten abgelesen und das Filter gegossen. So habe ich z. B. für Agfafarbenplatten für Metallfadenlicht Patentblau 0,05 gefunden, als Vergleichsfilter diente ein echtes Agfatageslichtfilter, mit Metallfadenweißlicht erleuchtet. Eine andre, direkt arbeitende Methode, über die ich später berichten werde, ergab Patentblau 0,08 + Rapidfiltergelb 0,10. Das Filtergelb hat nur einen ganz geringen Einfluß; ebensowenig machen die 0,03 Patentblau aus. Was gerade bei diesen Filtern für Differenzen belanglos zu sein scheinen, zeige ein Beispiel: Das Autochromfilter für Tageslicht heißt bei Hübl Filtergelb 0,7 + Echtrot 0,08, bei König aber Filtergelb 0,992 + Echtrot 0,093!

Eine wichtige Frage ist nun, wie weit die Filter richtig sind, das heißt, wie weit die künstlich erzeugten Lichtarten von den gleichen natürlichen abweichen. Um das festzustellen, muß man die Spektra beider Lichter vergleichen; je geringere Differenzen dabei auftreten, um so besser ist das Filter. Differenzen von 10%

lassen sich nach Hübl nicht vermeiden, und auch ich glaube, daß man sich dem Ideal nicht weiter nähern kann. Es kommt nämlich darauf an, wie weit man die Übereinstimmung beider Lichter fordert. Im Densitometer vergleicht man nur den Gesamteindruck beider Lichter auf das Auge, und in dieser Beziehung kann man durch sorgfältige Arbeit und einige Übung praktisch vollkommene Übereinstimmung erzielen. Ist dieses Ziel erreicht, so heißt das, daß die blauen, grünen und roten Komponenten beider Lichter je in ihrer Gesamtheit gleich sind. Es ist dabei immer noch fraglich, ob auch die Spektra der Komponenten übereinstimmen. Das wird meist nicht der Fall sein. Wir besitzen nämlich einige Farbstoffe, mit denen wir eine der drei Komponenten ziemlich gleichmäßig in ihrer ganzen Ausdehnung schwächen können; es ist uns auch manchmal möglich, eine eng begrenzte Stelle des Spektrums durch einen geeigneten Farbstoff zu dämpfen oder zu vernichten, aber das gesamte Spektrum in viele Teile zu zerlegen und jeden Teil einzeln durch einen besonderen Farbstoff zu beeinflussen, ist unmöglich, weil wir eben fast keine Farbstoffe mit derartig eng begrenzten Absorptionsspektren haben. Fordern wir also von einem Weißlichtfilter, daß es in spektraler Hinsicht richtig sein soll, so wird es ziemlich vollständig versagen; verlangen wir aber, daß das Verhältnis der drei Komponenten rot, grün und blau zueinander im Weißlicht genau so sei wie im Tageslicht, so können wir an das Filter mit Recht hohe Anforderungen stellen, denn es gibt Farbstoffe, die eine dieser Komponenten ziemlich gleichmäßig schwächen, ohne die anderen zu beeinflussen.

Solche Farbstoffe sind nach Möglichkeit für die Keile gewählt worden. Am vollkommensten in dieser Beziehung ist der Echtrotkeil. Das Absorptionsmaximum dieses Farbstoffes erstreckt sich über das gesamte Grün, es ist sehr gleichmäßig und hat sehr langsam verlaufende Grenzen; leider ist dieser Farbstoff nicht ganz lichtecht.

Lange nicht so günstig ist der Toluidinblaukeil. Er dämpft das spektrale Rot nicht gleichmäßig, sondern beeinträchtigt das langwellige Ende mehr als das nach Grün zu gelegene. Auch läßt sich mitunter bei größeren Farbstoffdichten eine Schwächung des Grün wahrnehmen. Die ungleichmäßige Deckung des Rot kann manchmal Nachteile mit sich führen. Benutzen wir das Filter etwa zu einer Farbenaufnahme, so kann es vorkommen, daß der nicht geschwächte Orangeteil des Rot auf die panchromatische Platte

voll einwirkt, das geschwächte Dunkelrot dagegen nicht, weil der Sensibilisator ein Empfindlichkeitsmaximum im Orange hat, aber für Dunkelrot kaum empfindlich macht; das Filter ist vollständig wirkungslos geblieben, obwohl das Auge im Densitometer eine Rotdämpfung feststellte. Man kann also von einem Aneinandervorbeigehen beider Maxima sprechen, nämlich des Absorptionsmaximums des Filters und des Empfindlichkeitsmaximums der Platte. Ein Zahlenbeispiel mag das verdeutlichen: Wir zerlegen das gesamte Rot in einen langwelligen und einen kurzwelligen Teil, die der Kürze halber Dunkelrot und Gelbrot heißen mögen. Beide Teile mogen gleich hell erscheinen und je die Lichtstärke 10 haben. Die Gesamtlichtstärke ist also 20. Jetzt wird ein Toluidinblaufilter vorgeschalten, das die Lichtstärke für das Auge auf 5 vermindert. Dunkel- wie Gelbrot müßten also die Lichtstärke 2,5 haben. Da aber Dunkelrot stärker beeinflußt wird, hat es vielleicht nur die Helligkeit 1, Gelbrot aber 4. Jetzt wird eine Aufnahme auf panchromatische Platte gemacht, die für das gesamte Rot die Empfindlichkeit 2 haben soll. Wären die Teilempfindlichkeiten für beide Rot je 1 und das Filter richtig, so würde die Helligkeit der Gesamtrotabbildung $1 \cdot 2{,}5 + 1 \cdot 2{,}5 = 5$ sein, also so, wie das Auge es sah. Dabei ist angenommen, daß man die Helligkeit der Abbildung als Produkt aus Empfindlichkeit und Lichtstärke näherungsweise auffassen kann. In Wirklichkeit sind aber die Empfindlichkeiten der Platte nicht gleich; für Dunkelrot sei sie nur $^1/_4$, für Gelbrot also $^7/_4$. Die Helligkeit der Abbildung mit richtigem Filter wäre zwar immer noch $^1/_4 \cdot 2{,}5 + {}^7/_4 \cdot 2{,}5 = 5$, aber mit dem wirklich vorhandenen Toluidinblaufilter ist sie $^1/_4 \cdot 1 + {}^7/_4 \cdot 4 = 7\,^1/_4$, also 45% größer als vorher. Das kann bei gewissen Aufnahmen doch zu Fehlern führen, obgleich das Auge das Filter für richtig hielt. Man benutzt deshalb einen Farbstoff, der das Absorptionsmaximum im Orangerot hat und das ist das Patentblau. Leider läßt er das äußerste Rot durch; das schadet aber für photographische Zwecke seiner Schwäche wegen nichts; es läßt sich nur im Spektrographen mit solchen Platten feststellen, die das erste Empfindlichkeitsmaximum mindestens bei $\lambda = 630$ haben. Man kann dieses Rot beseitigen, wenn man Patentblau mit Toluidinblau mischt; zweckmäßigerweise benutzt man ein Gemenge von $^4/_5$ Toluidinblau und $^1/_5$ Patentblau. Besser ist es aber, sich reine Toluidin- und Patentblaukeile zu gießen und je nach dem Zweck des zu ermittelnden Filters den einen oder den anderen zu benutzen. Aus dem er-

läuterten Grunde habe ich bei dem oben erwähnten Autochromfilter Patentblau angewandt.

Auch der Gelbkeil entspricht nicht allen Anforderungen, die man an ihn stellen könnte. Das Rapidfiltergelb deckt in dünnen Schichten nur das Violett, erst in mittleren auch das Blau und auch das nur ungleichmäßig. Während das Auge eine gleichmäßige Dämpfung des gesamten Blau zu sehen glaubt, wird nur ein Teil davon geschwächt, dieser dafür aber um so stärker. Nachteile für die Photographie erwachsen hieraus aber nicht, wie sie beim Blaukeil vorkommen. Das liegt daran, daß unsre Bromsilberplatten für das gesamte Blau und Violett ungefähr gleichmäßig empfindlich sind. Sie werden also vom Gesamtblau ungefähr ebenso beeinflußt wie das Auge, und eine fehlerhafte Abbildung kann somit nicht eintreten. —

Aus diesen spektralen Eigenschaften der Farbstoffe ergeben sich einige Folgerungen. Legt man ein Weißlichtfilter mit einem anderen zusammen, das das Weißlicht wieder in das ursprüngliche Licht zurückführt, so erhält man theoretisch ein Graufilter. Um z. B. Metallfadenlicht in Weißlicht zu verwandeln, braucht man Toluidinblau 1,65 + Echtrot 0,25; um dieses Weißlicht wieder in Metallfadenlicht umzusetzen, bedarf es eines Filters Rapidfiltergelb 1,20 + Echtrot 0,25. Setzt man beide Filter zusammen, so erhält man Toluidinblau 1,65 + Echtrot 0,50 + Filtergelb 1,2; das Filter sieht bei Lampenlicht wirklich grau aus, es hat etwa die Graudichte 2,0. Würden nun die Farbstoffe die entsprechenden Zonen gleichmäßig decken, so würde eine gleichmäßige Deckung des gesamten Spektrums herauskommen wie bei einem Echtgraufilter; aber der oben beschriebenen Farbstoffeigenschaften wegen werden manche Teile stärker gedämpft, andre vielleicht gar nicht; das Filter ist also als Unechtgraufilter anzusprechen. Das zeigt auch die Spektralaufnahme: Die Skala zeigt oben von rechts nach links die Fraunhoferschen Linien *A—H*, darunter die absoluten Wellenlängen. Das erste Spektrum ist ohne jedes Filter aufgenommen, das zweite mit einem Echtgraufilter von der Dichte „1“ mit zehnfacher Belichtung. Beide Spektra sind bis auf kleine Unterschiede, die in der Gradation der Platte ihre Ursache haben, vollständig gleich. Darunter ist das Spektrum des oben beschriebenen Unechtgraufilters vier mal mit verschiedener Belichtungszeit aufgenommen worden. Man erkennt die Vernichtung des äußersten Rot, die das Toluidinblau verursacht hat; das breite Absorptionsmaximum des

Echtrot fällt ungefähr mit der Sensibilisierungslücke zusammen, ist aber viel breiter als diese; endlich hat das Filtergelb das ganze äußere Blau beseitigt und läßt nur noch das Blaugrün durch. Das ruft dann im Verein mit dem übrigen Orange den Eindruck „Weiß" hervor.

Im Einklang damit steht auch die Tatsache, daß das Filter bei Tageslicht nicht grau, sondern gelbgrünstichig aussieht. Ermittelt man nämlich das Filter, welches echtes Tageslicht in Metallfadenlicht verwandelt, so braucht man nur Filtergelb 0,8 + Echtrot 0,22; setzt man dieses Filter mit dem Weißlichtfilter zusammen,

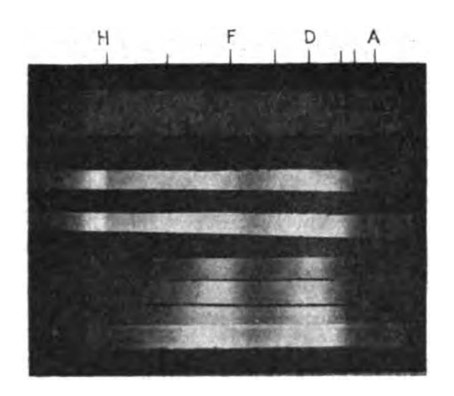


Fig. 1.

so erhält man ein Unechtgraufilter für Tageslicht, Toluidinblau 1,65 + Echtrot 0,47 + Filtergelb 0,80. Dieses Filter wiederum sieht bei Metallfadenlicht nicht grau, sondern bläulich aus.

Man kann also mit dem Densitometer auch Unechtgraufilter feststellen. Zu diesem Zwecke eignen sich aber die verwandten Farbstoffe nur wenig; man verwendet hierfür solche, die ein möglichst schmales, scharf begrenztes Absorptionsspektrum haben; man benutzt z. B. Patentblau, Safranin und Rapidfiltergelb.

Aus dem oben Ausgeführten ergibt sich, daß die Farbstoffe genügen, wenn man eine richtige Wiedergabe der drei Komponenten rot, grün und blau verlangt. Das ist z. B. bei der Sensitometrie der Fall. Die Farbensensitometrie im besondern ermittelt die Empfindlichkeitsverhältnisse photographischer Platten für farbige Lichter und zwar kommen dabei die drei genannten, rot und grün zusammen als gelb und alle drei zusammen als weiß in Frage. Hier sind die Weißlichtfilter das einzige Mittel, um eine wirklich

konstante, weiße Beleuchtung zu erzielen; das ewig wechselnde, unkontrollierbare Tageslicht ist unbrauchbar. Das Weißlicht ist dann nur noch von den Schwankungen der Lichtquelle abhängig, und die können wir zum größten Teil beseitigen. Bei Bogenlampen z. B. hat die Stromstärke keinen Einfluß auf die Lichtfarbe; es kommt hier auf die Kohlen an. Man benutzt möglichst dieselbe Sorte und sichert sich davon einen größeren Posten, der gleichzeitig hergestellt worden ist; hierfür ermittelt man das Filter. Bei der nächsten Sendung Kohlen ist erst das Filter nachzuprüfen und u. U. zu erneuern. Bei Glühlampen ist es etwas umständlicher. Erste Bedingung ist natürlich, daß man immer dieselbe Birne benutzt; für eine neue ist das Filter nachzuprüfen. Dasselbe ist aller paar Dutzend Benutzungsstunden zu tun, weil sich im Betriebe der Widerstand der Lampe und damit die Lichtfarbe ändert. Großen Einfluß haben die Spannungsschwankungen im Netz. Um sie unwirksam zu machen, schaltet man am besten einen Widerstand in die Leitung und ein Voltmeter hinter die Birne. Vor jeder Benutzung wird dann stets die Spannung auf einen bestimmten Betrag am Widerstand eingestellt, für den auch das Filter bestimmt worden ist. Damit man auch arbeiten kann, wenn die Netzspannung sehr gering ist, empfiehlt es sich, die Birne für eine geringere als die Netzspannung zu wählen, bei 220 Volt also für 165 oder 125 Volt; der Spannungsrest ist dann vom Widerstand aufzunehmen. Vor versehentlichen Überlastungen ist die Birne sorgfältigst zu schützen, denn mit ihr ist meist auch das Filter verloren. Übrigens stimmen die Wandelfilter von einer Glühlampenart in die andre auch nur bei einer Spannung; sie versagen also, wenn beide Lampen mit gleicher Unterspannung brennen. Bei Gasglühlicht muß man auf gleichen Gasdruck und gleiche Gasqualität achten; besonders letztere konstant zu halten, ist unmöglich. Sehr gut für unsere Zwecke eignet sich Azetylenlicht; es läßt sich sehr leicht herstellen und konstant halten. Hauptbedingung ist stets gleichbleibende Lichtfarbe; die absolute Helligkeit ist Nebensache.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XXI. Band. Heft 9—12.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser

o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum

o. ö. Professor an der Universität Gießen

Mit dem Bildnis von Adolf Miethe
und 3 Tafeln

ADOLF MIETHE

ZUM

SECHZIGSTEN GEBURTSTAGE

25. APRIL 1922



1922

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

12 Hefte bilden einen Band.

Preis des Bandes M. 60.—. Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.

Ausgegeben im April 1922.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Das Heft verdankt seine Redaktion Herrn Erich Stenger in Charlottenburg.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Karl Schaum in Gießen.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

F. Weigert, Bemerkungen zu einem Aufsatze von Hrn. Plotnikow.

H. Naumann, Autochrom- und Agfaraster.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXI. Band. 1922. Heft 9—12.

Adolf Miethe.

Adolf Miethe wurde am 25. April 1862 als Sohn des Stadtrats Miethe zu Potsdam geboren, besuchte dort das Viktoria-Gymnasium und studierte in Berlin und Göttingen Physik, Astronomie und Chemie. Nachdem er eine zeitlang Hilfsassistent am astrophysikalischen Observatorium in Potsdam gewesen war, promovierte er in Göttingen mit der Arbeit: „Zur Aktinometrie astronomisch-photographischer Fixsternaufnahmen."

Im Jahre 1889 trat Miethe als wissenschaftlicher Mitarbeiter in die bekannte Mikroskopfabrik des Prof. Dr. Hartnack in Potsdam ein und führte dort eine Reihe von optischen Konstruktionen aus, unter denen mikroskopische Objektive mit hochbrechenden Frontlinsen und verbessertem Arbeitsabstand sowie verschiedene photographische Objektive zu nennen sind. Er baute mit Hilfe der neuen Jenaer hochbrechenden Crowngläser die ersten von ihm als „Anastigmate" bezeichneten Aplanate, deren sphärische Korrektion auf der Achse nicht durchgeführt werden konnte. Nach dem Tode Prof. Hartnacks nahm Miethe eine gleiche Stellung bei der Firma Schulze & Bartels in Rathenow an, wo er sich hauptsächlich mit der Berechnung und Ausführung verbesserter Theaterperspektive, Marinefernrohre sowie mit der Konstruktion von Zielfernrohren befaßte. Zu jener Zeit errechnete er unabhängig von Dallmeyer und Steinheil die ersten Teleobjektive, die er auch in die Praxis einführte.

Im Jahre 1894 trat Miethe als wissenschaftlicher Mitarbeiter in die Fabrik von Voigtländer & Sohn in Braunschweig ein und arbeitete hier hauptsächlich auf dem Gebiete terrestrischer Doppelfernrohre und verbesserter Zielfernrohre, die auf Grund dieser Ar-

beiten zum erstenmal eine weitgehende Verbreitung fanden. Außerdem war er dauernd mit der Konstruktion und Errechnung photographischer Objektive beschäftigt und machte nach Erwerb des englischen Patentes der photographischen Cooklinsen diese für den deutschen Markt brauchbar. Als die Firma Voigtländer in eine Aktiengesellschaft umgewandelt wurde, wurde er mit D. Kämpfer zusammen deren erster Direktor.

Während des letzten Jahrzehnts des vorigen Jahrhunderts war Miethe dauernd auf photographischem Gebiet forschend und schriftstellerisch tätig. Nachdem er im Jahre 1887 zusammen mit I Gaedicke das Magnesiumblitzlicht erfunden und seine Einführung in die Praxis bewirkt hatte, übernahm er im Jahre 1889 die Leitung des „Photographischen Wochenblatts" als Nachfolger von Prof. Stolze und gründete im Jahre 1894 das „Atelier des Photographen" und die „Photographische Chronik", die er über ein Vierteljahrhundert lang geleitet hat.

Als im Jahre 1899 Prof. H. W. Vogel, der Vorsteher des Photochemischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule zu Berlin verstorben war, nahm Miethe den Ruf als etatsmäßiger Professor an gleicher Stelle an und siedelte im September 1899 nach Berlin über. Unter seiner Leitung wurde das Photochemische Laboratorium der Technischen Hochschule außerordentlich erweitert, besonders der spektralanalytische Unterricht wurde vertieft und im Lauf des ersten Jahrzehnts der Tätigkeit Miethes das Gebiet der photomechanischen Reproduktionstechnik durch erweiterten Unterricht und die Schaffung einer umfangreichen Versuchsdruckerei dem akademischen Nachwuchs erschlossen.

Während der ersten Jahre seiner Tätigkeit bearbeitete Miethe mit seinen Schülern hauptsächlich das Gebiet der Farbenphotographie. Ihm ist die Entdeckung der sensibilisierenden Eigenschaften der Isozyanine zu verdanken, wodurch die Methoden der Farbenphotographie nach der Natur tatsächlich praktisch brauchbar wurden. Besonders auf dem Gebiet der additiven Synthese und des Drei- und Vierfarbendrucks war Miethe theoretisch und praktisch tätig. Zahlreiche Schüler wurden auf diesem Gebiet ausgebildet, u. a. war es auch der Anregung Miethes zu danken, daß der Dreifarbenlichtdruck zu einer bis dahin ungeahnten Höhe kam.

Im Jahre 1909 wurde im Anschluß an das Photochemische Laboratorium die Photographische Sternwarte der Technischen Hochschule begründet, die seitdem zahlreiche Forschungen ausführte

und eine größere Anzahl von Studierenden mit den photographisch-astronomischen Methoden vertraut machte.

Im Jahre 1920 faßte die Deutsche Kinotechnische Gesellschaft den Plan, eine Prüf- und Versuchsanstalt für Kinotechnik zu gründen. Diese Anstalt trat im Herbst 1921 unter Leitung von Miethe in Tätigkeit und beginnt sich zurzeit zu entwickeln.

Miethe hat außer fachwissenschaftlichen Werken und zahlreichen Einzelpublikationen aus dem Gebiet der Photographie und der Optik zahllose kleinere, allgemeinverständliche wissenschaftliche Abhandlungen geschrieben, und so auch jahrzehntelang an dem von Witt herausgegebenen „Prometheus" mitgearbeitet und ihn zeitweise an dessen Stelle geleitet.

Im Jahre 1908 unternahm er mit Kurlbaum eine wissenschaftliche Expedition nach Oberägypten, die hauptsächlich dem Studium und der photographischen Registrierung von Dämmerungserscheinungen, ferner Untersuchungen über das ultraviolette Ende des Sonnenspektrums und Neubestimmung der Solarkonstante gewidmet war.

1910 begleitete er als Wissenschaftler die arktische Zeppelin-Expedition nach Spitzbergen und war 1914 der Leiter der nach Sandnaesjoen in Nordnorwegen unternommenen Sonnenfinsternis-expedition, die trotz den durch den Kriegsausbruch eingetretenen Schwierigkeiten wertvolle Ergebnisse zeitigte.

Miethe war ferner auf mehreren Weltausstellungen Mitglied der Jury oder Vorsteher von Jurygruppen auf photographischem bzw. mechanisch-optischem Gebiet. Der Firma Goerz gehört er seit einer langen Reihe von Jahren als wissenschaftlicher Beirat des Aufsichtsrats an; in gleichem Verhältnis steht er zur Deutschen Edelstein-Gesellschaft, nachdem er im Jahre 1904 zweckmäßige und fabrikatorisch durchführbare Methoden zur Erzeugung künstlicher Korunde und Spinelle gefunden hatte.

Miethe ist Ehrenmitglied zahlreicher photographischer Vereine des In- und Auslandes. Im Kriege war er zunächst im Stellvertretenden Generalstab, dann bei der Landesvermessung und im Kriegspresseamt, schließlich die längste Zeit beim Marineflugwesen wissenschaftlich und technisch tätig. Eine lange Reihe von Jahren war er Vorsitzender des Berliner Vereins für Luftschiffahrt und in den letzten Jahren Präsident des Deutschen Luftfahrer-Verbandes. Ein bevorzugtes Arbeitsgebiet von ihm war die Photographie aus der Luft, zuerst vom Freiballon aus, dann mit Hilfe des Flugzeugs.

Im Jahre 1904 war Miethe Rektor, bereits vorher und wiederholte Male nachher Vorsteher der Abt. f. Chemie und Hüttenkunde an der technischen Hochschule zu Berlin.

Herausgegebene Werke:

„Die Photographie bei Magnesiumblitzlicht".

„Zur Aktinometrie photographisch-astronomischer Fixsternaufnahmen".

„Photographische Optik ohne mathematische Entwicklungen".

„Lehrbuch der praktischen Photographie". Vier Auflagen.

„Dreifarbenphotographie nach der Natur".

„Die Photographie vom Ballon aus".

„Die Photographie aus der Luft".

„Die Technik im XX. Jahrhundert" (6 Bände).

„Künstlerische Landschaftsphotographie". Vier Auflagen.

„Mit Zeppelin nach Spitzbergen".

„Unter der Sonne Oberägyptens". Zwei Auflagen.

„Die Sonnenfinsternisexpedition nach Sandnaesjoen am 21. August 1914".

„Die Expedition zur Rettung von Schröder-Strantz".

* * *

Als äußeres Zeichen unserer, der Schüler, Fachgenossen und Freunde aufrichtiger Verehrung geht dieses Heft in die Welt hinaus; allenthalben, wo immer photographisch-photochemische Wissenschaft und Technik eine Pflegestätte haben, werden wir lebhaftesten Widerhall wecken, indem wir dem Jubilar eine weitere lange, mit erfolgreicher Lehr- und Forschertätigkeit gesegnete Reihe von Jahren wünschen.

Bemerkungen zum Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen.

Von

A. Byk.

In einer Arbeit über die sensibilisierende Wirkung der sogenannten Isocyanine teilt A. Miethe[1]) mit, daß die Farbstoffe dieser Körperklasse die gemeinschaftliche Eigentümlichkeit haben, ihre beiden Absorptionsstreifen als Sensibilisierungsmaxima zum Ausdruck zu bringen. Die hier vorkommenden, weit ins Rot reichenden optischen Absorptionen bedingen eine photographische Empfindlichkeit für Wellen einer Länge, bei der man sonst photochemische Wirkung nicht mehr anzutreffen gewohnt ist. Die Isocyanine bieten daher ein besonders deutliches Beispiel für das photochemische Absorptionsgesetz, nach welchem optische Absorption für ein bestimmtes Spektralgebiet Bedingung für die chemische Wirkung des Lichtes ist. Diese Bedingung ist freilich, wie etwa die auf den ultravioletten, im Gegensatz zu dem rot-gelben Absorptionsstreifen beschränkte Lichtempfindlichkeit der Fehlingschen Lösung zeigt[2]), nur eine notwendige, aber nicht hinreichende. Das photochemische Absorptionsgesetz folgt wenigstens für arbeitsleistende photochemische Prozesse unmittelbar aus der Erhaltung der Energie, und wir sind heute gewöhnt, es so zu begründen, daß Lichtenergie verschwinden muß, wenn an ihrer Stelle chemische Energie auftreten soll. Merkwürdiger Weise ist aber das Gesetz von Th. v. Grotthuß[3]) bereits im Jahre 1818, also vor Entdeckung des Energieprinzips, aufgestellt worden, und seine Begründung ist daher bei seinem Entdecker eine andere. Er spricht dem Licht eine Tendenz zu, die seinen eigenen entgegengesetzten Farben in den von ihm getroffenen Körpern zu zerstören und seine eigene Farbe zu erhalten. Die Farbanpassung, die Grundlage des Ausbleichverfahrens bei der Photographie in natürlichen Farben, ist für Grotthuß also das Urphänomen.

So zahlreich auch die Einzelfälle sind, in denen Draper[4]), dem wir hauptsächlich die Durcharbeitung des Grotthußschen Gesetzes verdanken, und andere es bestätigt haben, so hat es doch

---

1) Die Chemische Industrie **26**. 482. 1903.

2) A. Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**. 680. 1904.

3) Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaft, Nr. 152, S. 101.

4) Philosophilal Magazine (4) **1**. 368. 1851.

so lange seinen rein qualitativen Charakter beibehalten, als dies überhaupt bei der Photochemie der Fall war. Erst im Zusammenhang mit der Entstehung einer quantitativen Richtung in der Photochemie wird die Frage nach der prozentischen Ausnutzung des absorbierten Lichtes für photochemische Zwecke gestellt. Wie besonders die quantitative Untersuchung der Polymerisation des Anthracens gezeigt hat,[1]) läßt sich der Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie, d. h. das Verhältnis der absorbierten zur chemisch genutzten Lichtenergie, vielfach weitgehend als unabhängig von den Versuchsbedingungen ansehen, wenngleich auch eine z. B. beim Ausbleichen der Farbstoffe zunächst vermutete Unabhängigkeit des Ausnutzungsfaktors von der Wellenlänge sich neueren Versuchen gegenüber nicht hat aufrecht erhalten lassen.[2])

Eine sehr eigentümliche Wendung hat die Frage nach der Größe des Ausnutzungsfaktors durch das Eingreifen der Quantentheorie genommen. Während vom Standpunkt des photochemischen Absorptionsgesetzes die Ausnutzung einen beliebigen Wert zwischen 0 und 100 % haben kann, fordert das sehr viel stärker spezialisierte Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz,[3]) daß der eigentliche photochemische Prozeß an dem davon betroffenen Molekül die gesamte Lichtenergie in chemische Arbeit umsetzt. Dabei ist im Sinn der Quantentheorie die pro Molekül absorbierte Energie unabhängig von der Intensität der Strahlung eindeutig durch die Schwingungszahl ν zu $h\,\nu$ fixiert. Wenn dadurch auch die optische Seite der photochemischen Umwandlung durchsichtig wird und die früher viel diskutierte Unterscheidung zwischen chemischer und thermischer Absorption für das einzelne Molekül wegfällt, so bleibt doch die chemische Seite des Prozesses zunächst noch vieldeutig. Es ergibt sich nämlich in jedem Einzelfalle die Frage nach der qualitativen Natur der Umwandlung, der die Energie $h \cdot \nu$ zugute kommt. Erst wenn man sie kennt, läßt sich die Forderung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes überhaupt prüfen. Es wird im allgemeinen nicht zulässig sein, die rein chemisch beobachtbare Gesamtreaktion zu $h \cdot \nu$ in Beziehung zu setzen, wie etwa die im Licht aus H_2 und Cl_2 gebildete Menge Salzsäure. Das ist bei dieser wie überhaupt bei allen, der Zahl nach überwiegenden kata-

[1]) R. Luther und F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. **51**. 297. 1905; **53**. 385. 1905; A. Byk ebenda **62**. 434. 1908.

[2]) F. Weigert, Zeitschr. f. Physik **5**. 417. 1921.

[3]) Ann. der Physik (4) **37**. 832. 1912.

lytischen Lichtreaktionen schon deshalb nicht möglich, weil dabei die chemische Energie des Systems schließlich gar nicht vermehrt, sondern vermindert wird. In der Tat kommt man bei einer so summarischen Art der Betrachtung des photochemischen Prozesses auch keineswegs zu einer Übereinstimmung mit dem photochemischen Äquivalentgesetz. Der Ausnutzungsfaktor ergibt sich bei einer derartigen Berechnungsweise bald größer, bald kleiner als 1; ja er kann in einzelnen Fällen bis zu 0,03 heruntergehen.[1])

Es ist aber in einer Reihe von Fällen, z. B. bei der klassischen photochemischen Reaktion der Bildung von Salzsäure aus Chlorknallgas, gelungen, den primären photochemischen Prozeß anzugeben und in Übereinstimmung mit dem Einsteinschen Gesetz zu bringen. Gerade hier hatte sich die Ausbeute an HCl ungeheuer viel größer ergeben, als man nach dem Äquivalentgesetz hätte erwarten sollen,[2]) eine Tatsache, die sich durch die Bemerkung erklärt, daß die primär durch Spaltung von Cl_2 entstandenen Cl-Atome unter fortdauernder Rückbildung beliebige Mengen Chlorknallgas in Salzsäure verwandeln können. Daß die Menge der primär gebildeten Cl-Atome in der Tat dem Äquivalenzgesetz entspricht, konnten Nernst und Noddack[3]) nachweisen, indem sie die im Lichte gebildeten Cl-Atome dazu benutzten, um aus Trichlorbrommethan Br in Freiheit zu setzen.

Freilich bleiben auch noch in den Fällen, in denen die Zahl N der primär photochemisch gespaltenen Moleküle sich nach der einfachen Formel:

$$N = \frac{Q}{h \cdot \nu} \tag{1}$$

(Q absorbierte Lichtenergie) berechnen läßt, mancherlei Schwierigkeiten bestehen. Einmal kommt auch die (negative) Wärmetönung des primären Prozesses in Betracht, und es ist schwer einzusehen, wie in Fällen, in denen diese absolut größer als $h \cdot \nu$ ist, die zur vollständigen Spaltung des Moleküls erforderliche Energie beschafft werden soll. Man hat sich in solchen Fällen, zu denen auch der der Cl_2-Spaltung gehört, damit geholfen, anzunehmen, daß das Licht noch nicht die Dissoziation der Molekel bewirkt, sondern sie nur

[1]) E. Warburg, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**. 56. 1920.

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **24**. 335. 1918.

[3]) Physik. Zeitschr. **21**. 602. 1920. Der entsprechende Nachweis für die Spaltung von Br_2 in die Atome wurde von L. Pusch (Zeitschr. f. Elektrochem. **24**. 336. 1918) durchgeführt.

in eine energiereichere Modifikation überführt, die dann etwa durch Zusammenstöße die zur vollständigen Aufspaltung nötige Energie erhält. Man wird bei diesen energiereichen Modifikationen naturgemäß an Bohrsche Molekularzustände höherer Quantenzahl denken[1]. Weiter sollte, sofern $h \cdot \nu$ mit wachsender Wellenlänge abnimmt, nach (1) für langwelliges Licht bei gleicher Gesamtenergie die Menge photochemisch entstehender Substanz größer sein als für kurzwelliges, eine Folgerung, der die allgemeine photochemische Erfahrung durchaus widerspricht. E. Warburg[2] hilft sich hier durch die Annahme, daß, je größer die Wellenlänge, je kleiner also das Energiequantum $h \cdot \nu$, desto größere Bruchteile davon durch die Zusammenstöße der photochemischen Ausnutzung entzogen werden. Es ist jedenfalls bedauerlich, daß für einen so wichtigen Punkt wie den Einfluß der Farbe das Äquivalentgesetz erst nach einer Hilfshypothese den der Erfahrung entsprechenden Gang ergibt. Ein so weiter Weg auch nun von dem qualitativen Grotthußschen Absorptionsgesetz zu dem quantentheoretischen Einsteinschen Äquivalentgesetz zurückgelegt ist, so wird man doch sagen müssen, daß unsere Kenntnisse vom Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen noch weit hinter denjenigen bei thermochemischen und elektrochemischen Prozessen zurückstehen und daß wir hier noch weit von einer Systematik entfernt sind, die sich mit der dieser bereits voll ausgebauten Teile der chemischen Energetik vergleichen ließe.

---

[1]) Vgl. O. Stern und M. Volmer, Zeitschr. f. wissenschaftliche Photographie. **19**. 275. 1920.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **26**. 54. 1920.

Charlottenburg, Photochem. Laboratorium d. Techn. Hochschule und Berlin, Universität, den 9. März 1922.

Eingegangen am 11. März 1922.

Der optische Ausgleich der Bildwanderung in der Kinematographie.

Von

Carl Forch.

Der Gedanke, das Bildband bei der Vorführung sich bewegender Bilder stetig laufen zu lassen, geht bis zu den Vorläufern des modernen Kinematographen zurück. Allerdings entbehrten die Lebensräder noch der optischen Hilfsmittel, welche das Bild gleichsam feststellen sollten. Wir finden solche in einer auch späterhin wiederholt vorgeschlagenen Form zuerst bei Ch. E. Reynaud[1]. Es ist dies die Polygonalspiegeltrommel vom halben Durchmesser des sie im Kreis umgebenden Bildbandes; A. Musger[2]) hat sie dann mit dem modernen Kinoprojektor vereinigt und in der Ernemannschen Zeitlupe hat sie sich zur Herstellung von Aufnahmen auf stetig laufendem Negativfilm bei sehr hoher Bildfrequenz glänzend bewährt. Doch stellt sie keineswegs den einfachsten Typ des Bildausgleiches dar. Als solcher ist zweifellos das geradlinig bewegte Objektiv anzusprechen.

Wandert der Film stetig von oben nach unten durch das Bildfenster, so verschiebt sich das Bild auf dem Projektionsschirm von unten nach oben; hält man den Film fest und verschiebt man das Objektiv wiederum von oben nach unten, so wandert das Projektionsbild auch von oben nach unten. Läßt man nun Film und Objektiv in gleicher Richtung wandern, so bleibt das Projektionsbild dann unverändert, wenn der Weg des Objektivs um einen von der Vergrößerung abhängigen Bruchteil hinter dem Weg des Films zurückbleibt. Will man also mit einem Apparat gegebenenfalls verschieden stark vergrößern, so muß die Möglichkeit bestehen, die Größe des Ausgleichschrittes zu verändern. Dies ist übrigens auch deshalb erforderlich, weil diese Größe mit der Bildhöhe und zwar genau übereinstimmen muß, die Bildgröße aber schon infolge des unvermeidlichen Schrumpfens der Filme nicht nur von Stück zu Stück, sondern bei dem gleichen Stück mit der Zeit verschieden ist. Die Lösung dieser Aufgabe ist nun verhältnismäßig einfach, wenn man trotz des optischen Ausgleiches für jedes Filmbild je eine, wenn auch sehr kurze, Dunkelpause zuläßt und mit hin- und hergehendem Ausgleichsobjektiv arbeitet. In diesem Falle wandert das Ob-

[1]) D. R. P. 2937.

[2]) D. R. P. 180944.

jektiv mit dem Film von oben nach unten nahezu mit dessen Geschwindigkeit und kehrt alsdann sprungweise in seine Ausgangslage zurück. Wird die Bewegung nun durch einen passend geformten Nocken erzeugt und schaltet man zwischen diesen und die Schubstange des Objektives einen zweiarmigen Hebel, so kann durch Verlagerung des Hebeldrehpunktes die Länge des Objektivweges leicht innerhalb der notwendigen Grenzen veränderlich gestaltet werden[1]). Doch kann man hier nur von einem optischen Ausgleich in beschränktem Umfange und gleichsam von einem solchen zweiter Ordnung reden, weil das, wonach man in erster Linie strebt, nämlich die vollständige Beseitigung der Dunkelpausen und damit des Flimmerns nicht erreicht wird. Soll dieses geschehen, so muß man zu einer größeren Anzahl von Objektiven greifen, diese nach Art einer endlosen Kette aneinander reihen und sie dort, wo sie sich im Strahlengang befinden, geradlinig führen[2]). Daß der Ausgleich sich so vollständig ausführen läßt, ist erwiesen, aber die große Zahl der benötigten identischen Objektive lassen diesen Vorschlag wenig vorteilhaft erscheinen. Einfacher wäre es, sich eines nach Art der Heliometerobjektive zerschnittenen Objektives zu bedienen, dessen beide Hälften in Führungen parallel zum Bildfenster um je eine Bildhöhe verschiebbar sind und sich auf- und abbewegen. Sie sind abwechselnd tätig, so daß, wenn die linke Hälfte zurückwandert, die rechte das Bild projiziert. Allerdings muß ein Verschluß vorhanden sein, doch ist dieser so eingerichtet, daß die gesamte auf den Schirm auffallende Lichtmenge dauernd konstant ist[3]). Vom Standpunkt des Konstrukteurs betrachtet, erscheint es bedenklich, daß nicht unbeträchtliche Massen mit großen Geschwindigkeiten dauernd eine hin- und hergehende Bewegung ausführen müssen, so daß eine starke Beanspruchung und rasche Abnutzung der bewegten Teile und ihrer Führungen unvermeidlich ist. Es sind deshalb zweifellos solche Konstruktionen zu bevorzugen, bei denen wenigstens die wesentlichsten Teile eine Drehbewegung ausführen und den hin- und hergehenden Teilen für die Umkehr ihrer Bewegungsrichtungen hinreichend Zeit zur Verfügung steht.

---

[1]) O. A. Eames, Amerik. Patent 546093 und D. Boixeda, Engl. Patent 136038.

[2]) P. Mortier, Französ. Patent 330863.

[3]) L. M. Blaise, Engl. Patent 4288 vom Jahre 1915 und J. Lehne, D. R. P. 327971.

Ein Ausgleichsmittel von gleicher Einfachheit, wie sie dem geradlinig bewegten Objektiv eigentümlich ist, besitzen wir in dem um eine Achse schwingenden Spiegel, wie dies schon frühzeitig erkannt wurde.[1]) Jedes einem Filmbild zukommende Strahlenbündel wird durch einen Spiegel aufgefangen, der um eine durch seine Ebene gehende Achse gedreht wird und bei passender Form dieser Drehung das Projektionsbild auf einer Stelle unbeweglich erscheinen läßt. Da die Drehwinkel nur klein sind, genügt es bei mäßigen Ansprüchen an die Genauigkeit, wenn die Winkelgeschwindigkeit des Spiegels konstant ist. Die vollständige Stabilisierung des Bildes läßt sich allerdings nur erzielen, wenn die Spiegelgeschwindigkeit bis zur Mitte hin ab- und von dieser aus wieder zunimmt, was sich übrigens bei einer Nockensteuerung leicht erreichen läßt. Auch hier ist man vor die Frage gestellt, wie die Rückkehr des Spiegels am Ende seiner Wirkung in die Ausgangsstellung auszuführen ist. Prinzipiell wird man auch hier dazu greifen, eine größere Anzahl von Ausgleichselementen anzuwenden, von denen jeweils eines wirksam ist, während die andern unterdessen außerhalb des Strahlenganges den Rückweg ausführen. Man kann mit einem Paar auskommen, wenn man noch ein Zusatzglied einfügt, das die Strahlen abwechselnd dem einen oder dem andern Glied des genannten Paares zuführt[2]). Eine andere Lösung besteht darin, die beiden Glieder des Paares in ihrer Mittelstellung in einer Ebene anzuordnen und sie um eine zu dieser Ebene senkrechte Achse zu drehen. Es kommen dann die Glieder durch diese Bewegung in ihre wirksame Stellung und aus dieser heraus; sie führen außer jener Bewegung, die mit dem Ausgleich nichts zu tun hat, noch eine Kippbewegung aus, welche erst den Ausgleich bewirkt[3]). Weitergebildet ist dieser Ausgleich in dem Projektor von Mechau; hier liegen acht Spiegelsektoren, jeder von etwa 44° Zentriwinkel, auf einem gemeinsamen Träger, der um eine zu ihm senkrechte Achse drehbar ist und mit 2 bis $2^1/_2$ Touren in der Sekunde läuft. Die Sektoren sitzen auf Kugelgelenken und können unabhängig von ihrer Drehbewegung die zum Bildausgleich notwendigen Kippbewegungen ausführen; sie werden durch Gestänge so geführt, daß auch während des Betriebes

[1]) D. R. P. 107 356 der Deutschen Mutoskop- und Biograph-Ges. und zahlreiche ähnliche Vorschläge.

[2]) O. Messter, D. R. P. 331 550, 332 273, 336 649.

[3]) L. C. van Ripper, D. R. P. 281 277.

die Größe des Ausgleichs der möglicherweise wechselnden Bildhöhe angepaßt werden kann[1]).

Während bei den genannten Apparaten jedem einzelnen Spiegel eine gesonderte Bewegung auf seinem Träger zukommt, ist bei den Apparaten, die sich an den Musgerschen Polygonalspiegelkranz anschließen, darauf verzichtet. An erster Stelle sind hier die Vorschläge von Zeiss zu berücksichtigen, bei denen eine Trommel einen nach außen reflektierenden Kranz von Zentralspiegeln trägt; aus konstruktiven Gründen kann jeder dieser Spiegel in ein Dachkant und ein gewöhnliches Spiegelprisma zerlegt sein; zwischen die beiden Teile sind zwei gegeneinander verschiebbare Glaskeile geschaltet, die gestatten, den Lichtweg und damit die Lage des optischen Spiegelmittelpunktes veränderlich zu machen, wodurch dessen Umdrehungsgeschwindigkeit der Schaltgeschwindigkeit des Filmes und somit der Bildhöhe angepaßt werden kann[2]). Um gewisse hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Beleuchtung auftretende Schwierigkeiten zu beheben, hat W. Thorner einen nach innen reflektierenden Spiegelkranz gewählt und das Objektiv so aufgestellt, daß der Lichtweg zwischen dem Kranz und dem Objektiv gleich ein Viertel des Kranzdurchmessers ist[3]). Mit dem aus Zentralspiegeln gebildeten Kranz verwandt ist ein anderer von Zeiss angegebener Ausgleich, bei dem die Spiegelprismen auf zwei konzentrischen Ringen einer Scheibe angeordnet sind und das durch einen Ring hindurchgegangene Lichtbündel nach zweimaliger Spiegelung durch die Prismen des zweiten Ringes zurückgeleitet wird[4]).

Beim absatzweise arbeitenden Kinematographen wechseln die Bilder als Ganzes, beim Ausgleichsprojektor hingegen in den meisten Fällen in der Weise, daß das vorhandene Bild von der einen Längskante her durch das andere ersetzt wird; während einer bestimmten Zeit wandert also eine Trennungslinie zweier benachbarter Bilder von oben nach unten her über das Projektionsbild. Wenn nun die Beleuchtung der beiden Bilder nicht vollständig gleichmäßig gestaltet werden kann, würde diese Trennungslinie als Schatten über das Bild huschen und um das Verhüten des Flimmerns

---

[1]) Kinotechnik, 1921, S. 523 und Wochenausgabe der Techn. Rundschau des Berl. Tageblattes X, Nr. 52, S. 7. — Einen nach außen hin reflektierenden Polygonalspiegelkranz, dessen einzelne Spiegel eine Eigenbewegung erhalten, hat F. Blanc angegeben: D. R. P. 265261 und 283007.

[2]) D. R. P. 263037 und Amer. Pat. 1154835.

[3]) D. R. P. 267499, 276050.

[4]) Französ. Pat. 518726.

wäre es geschehen. Wollte man nun dauernd ein Bildfeld von der doppelten Bildhöhe gleichmäßig beleuchten, so wäre der Mehrverbrauch an Stromkosten unerträglich hoch. Aus diesem Grunde muß zwischen Lichtquelle und Bildfenster ein Beleuchtungsausgleich angebracht werden, der die vom Kondensor kommenden Strahlen dauernd dem wandernden Filmbild nachführt und, sobald dieses durch das nächstfolgende Bild bei der Projektion ersetzt wird, dieses in dem Maße, in dem es sichtbar wird, beleuchtet. Vorteilhaft wendet man hierzu eine der eigentlichen Bildausgleichsvorrichtung gleiche Beleuchtungsausgleichsvorrichtung an und bei geschickter Anordnung gelingt es, dieselbe Einrichtung durch zweimaliges Einschalten in den Strahlengang für die beiden Zwecke nutzbar zu machen. So wird es denn möglich, trotzdem jeder Ausgleich eine mehr oder weniger große Zahl von reflektierenden Flächen und von absorbierenden Glasstücken enthält, wenigstens ein gutes Teil der beim absatzweise schaltenden Projektor durch die Verschlußflügel vergeudeten Lichtmenge beim stetig laufenden Projektor zu ersparen.

Alle Apparate für optischen Ausgleich stellen auch an die mechanische Ausbildung der Filmfortschaltung erhöhte und gegenüber den absatzweise arbeitenden Apparaten neuartige Anforderungen. Bekanntlich kommen auf jedes Filmbild auf jeder Seite vier Schaltlöcher. Würden die Abstände aller Perforationen vollständig fehlerfrei gleich groß sein, würden die 16 Schaltzähne auf jeder Seite der absatzweise gedrehten Schaltrolle genau gleich groß sein und in genau gleichen Abständen liegen, wären die beiden Kränze gegeneinander auch nicht um das Geringste versetzt, wäre der Film seitlich durchaus gleichmäßig geführt und wäre er dauernd frei von Schrumpfung und seine Perforation genau gleich dem Zahnabstand der Schaltrolle, so bestünde die Möglichkeit eines gleichmäßigen Eingriffes aller Schaltzähne in alle Filmlöcher. Dieses Bündel von Bedingungen aufstellen, heißt aber die Frage, ob ihnen zurzeit überall genügt wird, glattweg verneinen. Es wird also die absatzweise Schaltung so vor sich gehen, daß in jedem Quadrant der Schaltrolle ein Zahn das Schalten, d. h. die Beförderung in die Stillstandslage hauptsächlich übernimmt, während die Lage der andern Zähne des Quadranten und der nicht von diesem einen Zahn erfaßten Schaltkanten der sieben andern Löcher ohne Einfluß auf die Lage des Films ist. Es ist nun sehr wohl möglich, daß während des Drehens selbst zunächst der eine Schaltzahn und dann ein anderer schärfer an seiner Schaltkante anfaßt, daß also für die ver-

schiedenen Zeitpunkte des Schaltvorganges verschiedene Zähne die Träger der Bewegung sind. Für die Apparate mit absatzweiser Schaltung ist alles, was während des Schaltens selbst geschieht, für die Endlage vollständig belanglos und beeinflußt somit das Bild nicht. Ganz anders bei dem Apparat mit optischem Ausgleich. Hier ist Voraussetzung, daß der Film dauernd mit gleicher Geschwindigkeit läuft, denn jede Unstetigkeit im Filmablauf muß sich als Bewegung im Bild, d. h. als Unschärfe, Zittern oder dergleichen kundtun. Es müssen deshalb beim Ausgleichsprojektor wesentlich höhere Forderungen an die Genauigkeit der Schaltzähne und der Perforation, aber auch an die der übrigen Getriebeteile gestellt werden, nur für die letztgenannten Teile tritt als Erleichterung der Umstand ein, daß das Getriebe an sich wesentlich einfacher wird, weil die absatzweise arbeitenden und dadurch stärkerem Verschleiß unterworfenen Stücke fehlen.

Charlottenburg, Prüf- und Versuchsanstalt für Kinotechnik am photochem. Laboratorium der techn. Hochschule.

Eingegangen am 13. März 1922.

Einäugiges und zweiäugiges Sehen.

Von

Chr. v. Hofe.

Mit 4 Figuren im Text.

Die Auffassung der räumlichen Ausdehnung und Entfernung der verschiedenen Gegenstände der Außenwelt bei dem Sehen mit einem Auge beruht auf der Wahrnehmung von Winkelunterschieden.

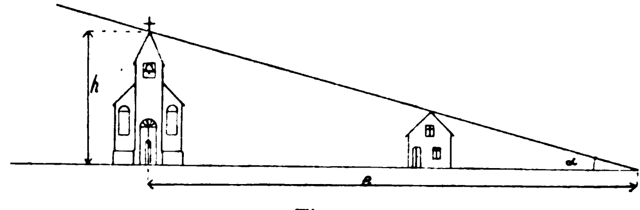


Fig. 1.

Je näher ein Gegenstand liegt, desto größer erscheint er, da der Winkel, unter dem man ihn wahrnimmt, umgekehrt proportional der Entfernung ist. Aus Fig. 1 ergibt sich für diesen Winkel

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{h}{e}, \text{ bzw. } \alpha = \frac{h}{e} \text{ für kleine Winkel.} \qquad (1)$$

Das Bild, nicht nur eines flächenhaften, sondern auch eines räumlichen Objektes, das man wahrnimmt, ist also ein perspektivisches und nur in einer Fläche ausgedehntes.

Durch das Sehen mit zwei Augen erhält der Mensch die dritte Dimension, nämlich die der Tiefe. Aus Fig. 2 folgt für kleine Winkel

$$\delta = \frac{b_0}{e}, \tag{2}$$

je näher der Gegenstand ist, desto größer wird der Winkel δ. b_0 ist beim natürlichen Sehen der Abstand der beiden Augen. Man kann also Entfernungsunterschiede wahrnehmen und zwar als Änderungen des Konvergenzwinkels δ der beiden Augenachsen. Das wahrgenommene Bild ist ein plastisches.

Abgesehen von diesem großen Vorzug des zweiäugigen Sehens fällt auch noch der Umstand ins Gewicht, daß durch zwei Augen mehr Licht in unseren Sehapparat gelangt als durch eins. Dieses

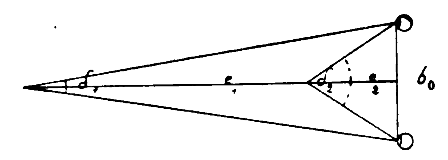


Fig. 2.

zeigt sich besonders in der Dämmerung, indem die Bildhelligkeit eine größere und die Sehschärfe eine bessere wird. Bei mangelhaftem Licht wird man z. B. mit zwei Augen eine Noniusablesung besser ausführen können, als mit einem.

Zur Vergrößerung des Auflösungsvermögens werden die Augen bewaffnet und zwar mit Fernrohren oder mit Mikroskopen (Lupen). Gegenstände, die eine zu große Entfernung haben und infolgedessen unter einem zu kleinen Sehwinkel α erscheinen (weil in der Formel 1 die Größe e zu groß wird), betrachtet man durch ein Fernrohr, das entsprechend seiner Vergrößerung γ dem Winkel α einen entsprechend höheren Wert gibt. In demselben Verhältnis erscheint der Gegenstand nähergerückt. Andererseits kann es auch vorkommen, daß man für außerordentlich kleine Gegenstände, bei denen infolge eines sehr geringen Wertes der Größe h der Winkel α zu klein wird, diesen Winkelwert nicht genügend steigern kann durch entsprechende Verkleinerung der Größe e, d. h. dadurch, daß man ihn dem Auge näher bringt, da dann die Akkommodationsfähigkeit nicht mehr ausreicht. In diesem Fall benutzt man eine Lupe oder ein Mikroskop.

Ebenso kann man auch die plastische Wahrnehmung der Augen, also für den Winkel δ, wenn die Gegenstände eine zu große Entfernung haben (wenn die Größe e in der Formel 2 zu groß wird), dadurch steigern, daß man den Wert der Basis b_0, d. h. den Augenabstand künstlich vergrößert. Das geschieht bekanntlich mit Hilfe des Telestereoskopes von Helmholtz (Fig. 3). Der Abstand der beiden in das Instrument eintretenden Strahlenbündel b ist erheblich größer als derjenige der austretenden Bündel, der gleich dem Augenabstand ist. Die Spiegel sind einander paarweise parallel. Das Verhältnis von b zum Augenabstand wird spezifische Plastik genannt. Durch Kombination des Telestereoskops mit einem Doppelfernrohr oder mit einem Doppelmikroskop hat man das stereoskopische Sehvermögen der Augen zu Meßzwecken ausgenutzt. Es sei nur er-

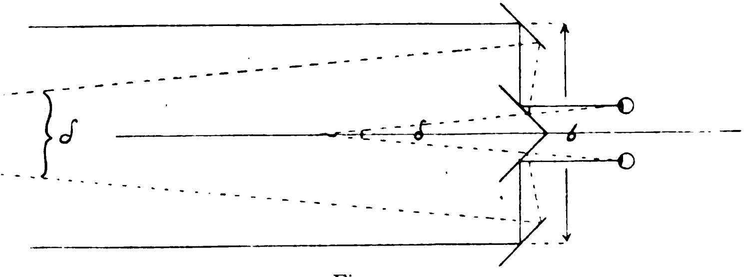


Fig. 3.

innert an den Stereokomparator von Pulfrich und an den stereoskopischen Entfernungsmesser von Hector de Grousillier und A. Miethe, der von Abbe und Pulfrich weiter ausgebaut wurde. Das Tiefenunterscheidungsvermögen ist hier gleich dem Produkt aus Fernrohrvergrößerung und spezifischer Plastik, der sogenannten totalen Plastik. Leider haben diese Instrumente dadurch ein etwas beschränktes Anwendungsgebiet gefunden, daß es zu wenig Menschen gibt, die ein genügend gutes stereoskopisches Sehvermögen besitzen. Dies ist um so merkwürdiger, als man eigentlich denken sollte, daß das stereoskopische Sehen für den Menschen das Gegebene wäre, da er von der Natur mit zwei Augen ausgestattet ist.

Bei der Betrachtung von photographischen Aufnahmen erhält man, wenn man nur ein Auge benutzt, einen perspektivischen Eindruck. Diese Perspektive ist nur dann richtig, d. h. naturgetreu, wenn der Betrachtungsabstand gleich der Brennweite des Aufnahmeobjektives ist. Nur in diesem Fall liegt das perspektivische Zentrum bei Aufnahme und Betrachtung in demselben Abstand vom Bild,

bzw. von der Platte, da bei der Aufnahme das perspektivische Zentrum im hinteren Hauptpunkt des Objektives und bei der Betrachtung im Drehpunkt des Auges liegt. Der richtige Betrachtungsabstand ist schwer einzuhalten, wenn die Brennweite kürzer wird als die untere Grenze des Akkommodationsbereiches des Auges. In diesem Fall muß man, wie schon vorhin angegeben, eine Lupe anwenden. Bei sehr kurzen Brennweiten muß die Lupe für den Drehpunkt des Auges korrigiert sein, worauf zuerst Gullstrand hingewiesen hat. A. Gleichen hat noch nachgewiesen, daß streng genommen der perspektivische Eindruck nur dann richtig ist, wenn der wirksame Durchmesser des Objektives gleich dem Durchmesser der Augenpupille im Moment der Betrachtung, und wenn der Betrachtungsabstand gleich dem Abstand des Bildortes von der Austrittspupille des Objektives, dividiert durch das Vergrößerungsverhältnis der Pupillen, ist.

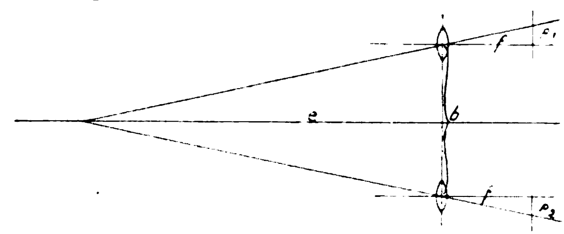


Fig. 4.

Wenn auch für das zweiäugige Sehen der natürliche Eindruck beim Betrachten von photographischen Aufnahmen hervorgerufen werden soll, so sind, wie aus Fig. 4 hervorgeht, zwei Aufnahmen nötig, die den im Sehen mit den beiden Augen konstruierten perspektivischen Bildern entsprechen. Maßgebend für den Entfernungsunterschied der verschiedenen räumlich gesehenen Bildpunkte ist der um die Basis b verminderte Abstand ihrer Einzelbilder

$$p_1 + p_2 = p = \frac{b \cdot f}{e} = f \cdot \delta, \qquad (3)$$

hier ist f die gleichgroße Brennweite der beiden Aufnahmeobjektive. Diese parallaktische Verschiebung ist natürlich für unendlich ferne Objekte gleich Null und wird um so größer, je näher der Gegenstand ist.

Der Aufnahmeapparat muß also entweder eine vollständige Doppelkamera sein oder die beiden Aufnahmen müssen nacheinander von verschiedenen Standpunkten gemacht werden, was allerdings nur bei stillstehenden Objekten möglich ist. — Der Betrachtungs-

apparat muß naturgemäß so eingerichtet sein, daß jedes Auge nur das ihm zukommende Bild wahrnehmen kann.

Der vollkommen naturgetreue Eindruck von dem Objekt wird nur dann erreicht, wenn die Aufnahmebasis (Abstand der beiden Aufnahmeobjektive) gleich der Betrachtungsbasis, d. h. gleich dem Augenabstand und wenn außerdem auch hier die Aufnahmebrennweite gleich dem Betrachtungsabstand ist. Nur wenn diese beiden Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind, ist sowohl die plastische als auch die perspektivische Abbildung richtig.

Von diesen Vorschriften wird im Interesse einer besseren Wahrnehmbarkeit nicht nur bei Beobachtungsinstrumenten (Stangenfernrohr, Scherenfernrohr usw.), sondern ausnahmslos bei Meßinstrumenten abgewichen. Vielfach ist die Ansicht verbreitet, daß man die durch die Vergrößerung der Basis bewirkte falsche Plastik durch eine entsprechend gewählte Vergrößerung wieder richtig machen kann. Das ist ein Irrtum, da die Vergrößerung der Basis im Telestereoskop ohne Linsen (also mit der Fernrohrvergrößerung 1) den Einfluß hat, daß die Raumbilder in allen Dimensionen proportional verkleinert erscheinen (der Winkel δ in Fig. 3 bleibt konstant), während die Fernrohrvergrößerung das Bild quer zur Sehrichtung proportional der Vergrößerungsziffer vergrößert, in der Längsrichtung dagegen eine Verkleinerung proportional zur Vergrößerungsziffer bewirkt. Das Fernrohr verzerrt also das Bild, während das Telestereoskop eine vollkommene Modellähnlichkeit aufrecht erhält[1]. Beide Wirkungen zusammen können nur dann eine naturgetreue Abbildung ergeben, wenn jede gleich 1 ist.

Dasselbe gilt, wie bereits ausgeführt, sinngemäß für die stereoskopische Betrachtung von photographischen Aufnahmen, da das Aufnahmeobjektiv, zusammen mit der Betrachtungslupe (Okular) gewissermaßen wie ein Fernrohr wirkt, nur daß beide nicht gleichzeitig, sondern nacheinander in Wirkung treten.

Die stereoskopischen Betrachtungsapparate müssen, wie schon hervorgehoben wurde, so eingerichtet sein, daß jedes Auge nur das ihm zukommende Bild wahrnimmt. Diese Forderung ist auf verschiedene Weise gelöst. Der am meisten angewandte und auch wohl beste Betrachtungsapparat ist das Stereoskop, wie es in streng wissenschaftlicher Weise von Wheatstone und mit Berücksichtigung praktischer Wünsche von Brewster konstruiert ist. Bei dem Wheatstoneschen sogenannten Linsenstereoskop wird entweder

[1]) Vgl. Ch. v. Hofe, Fernoptik, S. 47—49, Leipzig 1921, J. A. Barth.

eine kreuzweise Betrachtung der Bilder durch eine passend angebrachte Scheidewand verhindert oder die Lichtstrahlen werden durch Spiegel bzw. Prismen so geführt, daß die erwähnte Forderung erfüllt ist. Im letzteren Fall können beliebig große Bilder betrachtet werden. Brewster erreichte die Vergrößerung des Bildformates durch eine prismatische Wirkung der Betrachtungslinsen (sogenanntes Prismenstereoskop), nahm dafür aber Bildfehler mit in den Kauf[1]), die allerdings für den landläufigen Gebrauch nicht gar zu sehr ins Gewicht fallen. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß beim Linsenstereoskop der Abstand der Betrachtungslinien gleich dem Abstand entsprechender Bildpunkte von ∞ entfernten Gegenständen, d. h. also im Idealfall naturgetreuer Abbildung gleich der Basis b, sein muß und nicht gleich dem mit den Personen wechselnden Augenabstand.

Eine sehr einfache Methode, stereoskopische Bilder zu betrachten, ist zuerst von Rollmann vorgeschlagen. Sie besteht darin, daß man die beiden Teilbilder in zwei Komplementärfarben übereinanderdruckt und durch Gläser- oder Gelatineplatten, die mit den umgekehrten Komplementärfarben gefärbt sind, betrachtet, d. h. z. B. das rote Bild wird mit dem grünen Glas und das grüne Bild durch das rote Glas betrachtet. Durch das rote Glas gesehen, erscheint das grüne Bild schwarz auf weißem Hintergrund, während das rote Bild verschwindet und umgekehrt. Wichtig ist hierbei, daß wirklich gut zueinander abgestimmte Komplementärfarben benutzt werden, und zwar sowohl für die Wiedergabe der Teilbilder, als auch für die Betrachtungsscheiben. Unter dem Namen von „Anaglyphen" sind diese Stereoskopbilder in der letzten Zeit sehr bekannt geworden. Nach dieser Methode sind eine Menge stereoskopischer Städteaufnahmen und dergl. von der Firma Skladanowsky hergestellt und in den Handel gebracht. Die leidlich passende Gelatinebrille wird den Bildern gleich beigegeben.

Almeida hat den Vorschlag gemacht, die Teilbilder abwechselnd zu beleuchten und mit derselben Periodenzahl die Augen abwechselnd zu verdecken, so daß in demselben Augenblick das rechte Bild beleuchtet und das rechte Auge frei ist, und umgekehrt[2]).

Ein noch kostspieligeres Verfahren, die beiden Teilbilder nur für die ihnen zukommenden Augen sichtbar zu machen, besteht

[1]) Vgl. M. v. Rohr, Die binokularen Instr., S. 58ff., Berlin 1920, J. Springer.

[2]) Nach Versuchen von Krusius kann das abwechselnde Verdecken der Augen auch unterbleiben. (Archiv für Augenheilk. **62**. S. 340—44. 1909.)

darin, daß man das von den Bildern ausgehende Licht auf irgendeine Weise in zueinander senkrechten Ebenen polarisiert. Im Betrachtungsapparat sind entsprechend gedrehte Analysatoren angebracht, d. h. also für jedes Auge ist die Schwingungsebene des Polarisators parallel derjenigen des Analysators. Die Polarisationsebenen der Lichtstrahlen für die beiden Augen stehen aber senkrecht aufeinander. Wegen der hohen Kosten ist diese Methode wenig zur Anwendung gekommen.

Der Amerikaner Jves hat die unter dem Namen Parallaxstereogramme bekanntgewordenen plastisch wirkenden Diapositive zuerst hergestellt. Die beiden Teilbilder sind abwechselnd streifenförmig nebeneinander angebracht, d. h. also neben dem ersten Streifen des linken Bildes ist der zweite Streifen des rechten Bildes, und darauf der dritte Streifen des linken Bildes usw. angebracht. In passendem Abstand vor diesem Streifengebilde ist ein Gitter vorgesehen, dessen Stäbe parallel zu den Bildstreifen sind. Betrachtet man nun das streifenförmige Bild durch das Gitter aus einer geeigneten Entfernung, so verdecken die Gitterstäbe für das rechte Auge die Bildstreifen des dem linken Auge zugehörigen Teilbildes, und lassen nur die dem rechten Auge zukommenden Bildstreifen sichtbar werden, und umgekehrt. Auf diese Weise kommt ein sehr guter plastischer Eindruck zustande, allerdings nur für einen genau definierten Betrachtungsort. Geht man mit den Augen zu nahe an das Bild heran, oder zu weit von ihm fort, oder bewegt man die Augen zu weit nach links oder rechts, so erhält man sofort den sogenannten pseudoskopischen Effekt, d. h. die weiter entfernten Gegenstände erscheinen näher und umgekehrt. Natürlich müssen die Bildstreifen und das Gitter so schmal sein, daß sie nicht als unangenehme Linien bei der Betrachtung auffallen.

Eine stereoskopische Betrachtungsmethode, die ebenfalls nur für Diapositive in Frage kommt, hat zuerst Lippmann vorgeschlagen und Hess später weiter ausgebildet. Lippmann wollte gewissermaßen die Insektenaugen nachbilden. Er tat es in der Weise, daß er ein Mosaik von sehr vielen kleinen Linsen herstellte, deren Bildebenen alle in einer gemeinschaftlichen Ebene lagen. Ein Objekt wird also von dieser Linsenzahl in vielen kleinen Einzelbildern wiedergegeben. Wenn man umgekehrt alle diese Einzelbilder durch die als Stanehopelupen wirkenden Linsen betrachtet, so wird auch hier jedes Auge die ihm zukommenden Bilderausschnitte richtig auswählen und denselben Eindruck haben, wie bei

der Betrachtung des natürlichen Objektes. Die Ausführung eines derartigen Betrachtungsapparates ist natürlich sehr umständlich und teuer. Hess hat aus diesem Grunde die Sache vereinfacht, indem er streifenförmige, also zylindrische Linsen herstellte, deren Längsachsen senkrecht zur Betrachtungsbasis verlaufen. Diese Zylinderlinsen werden auf einer Zelluloidplatte eingepreßt.

Wiederholt sind auch Versuche gemacht, stereoskopische Bilder zu projizieren. Theoretisch kommen hierfür die Methode der Anaglyphen der intermittierenden Beleuchtung und des polarisierten Lichtes in Frage, praktisch nur die erste, allenfalls auch noch die zweite. Die Anaglyphen liefern sehr gute plastische Bilder, die selbstverständlich den streng natürlichen Eindruck nur von einem einzigen Betrachtungsort aus machen können. Immerhin wird der Eindruck noch nicht ungünstig für eine nicht zu kleine Zahl von Beobachtern.

Wenn man den Umstand berücksichtigt, daß der Mensch von der Natur zwei Augen bekommen hat und diese Augen im gewöhnlichen Leben benutzt, so ist der Standpunkt der holländischen Regierung, die von dem Erfinder des sogenannten holländischen Fernrohres, Lipperhey, verlangte, daß er diese für den zweiäugigen Gebrauch, also als Doppelfernrohr, herstelle, durchaus begreiflich. Weniger begreiflich ist es, daß nach dem großen Aufschwung, den das stereoskopische Sehen in der Mitte des vorigen Jahrhunderts genommen hatte, ein vollkommener Niedergang erfolgt ist, der auch jetzt noch nicht aufgehoben ist, trotz der Einführung der Prismendoppelfernrohre und der großen wissenschaftlichen Erfolge, die die Stereoskopie, vor allen Dingen in der Photogrammetrie und den verwandten Gebieten erreicht hat. Es wäre sehr zu wünschen, daß die Herstellung stereoskopischer Bilder von Amateuren und in der Technik viel mehr in Aufnahme käme. Kleine Gruppenaufnahmen und selbst Einzelaufnahmen von Personen wirken als Stereoskopbilder sehr schön und natürlich. Ebenso würden Stereoskopbilder von Apparaten, Maschinen und Bauwerken in Katalogen und in wissenschaftlichen Werken sehr viel eindrucksvoller und aufklärender wirken, als die üblichen Einzelaufnahmen.

Charlottenburg, Photochem. Laborat. der techn. Hochschule.
Berlin-Friedenau, Opt. Anstalt C. P. Goerz A.-G.

Eingegangen am 11. März 1922.



Zur Verwendung von Graukeilen in der Sensitometrie.

Von

Erich Lehmann.

Graukeile, wie sie von Goldberg durch Angabe eines einfachen Herstellungsverfahrens in die sensitometrische Praxis eingeführt wurden, haben in neuerer Zeit, besonders in der Eder-Hechtschen Form des Graukeilsensitometers[1]) mannigfaltige Anwendung gefunden. Bei den verschiedenen mit ihrer Hilfe ausgeführten Arbeiten scheint aber die Frage nicht immer genügend berücksichtigt worden zu sein, wieweit die im Handel befindlichen Graukeile tatsächlich ihren Namen rechtfertigen, also grau und keilförmig sind.

Keilförmig sein, das heißt einen konstanten Faktor für die Zunahme der Opazität besitzen, grau sein, eine gleichmäßige Schwächung des Lichtes aller Wellenlängen hervorbringen. Während die letztere Forderung bei photometrischen Arbeiten nur für das sichtbare Spektrum gestellt zu werden braucht, muß sie in der Sensitometrie auch für ultraviolette Strahlen erfüllt sein, wenigstens soweit diese bei der praktischen Photographie mit Glasoptik in Betracht kommen.

Die im folgenden mitgeteilten Messungen an Eder-Hechtschen Graukeilen erfolgten ursprünglich, als ein solcher Keil zu Versuchen über den Verlauf des Schwarzschildfaktors bei hohen Lichtintensitäten benutzt werden sollte und wurden weiter ausgedehnt, als die gefundenen Resultate mit den Erwartungen nicht im Einklang standen. Sie werden mitgeteilt, um ein Bild davon zu geben, wieweit derartige Instrumente den jedesmal zu stellenden Ansprüchen genügen und in welcher Richtung Änderungen erwünscht erscheinen. Die Arbeit wurde ausgeführt in Gemeinschaft mit Herrn stud. Fritz Pungs, dem ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Mitarbeit bestens danken möchte.

Alle geprüften Keile, deren Konstante gleichmäßig zu 0,401 angegeben war, besaßen eine ausgesprochene gelbgrünliche Eigenfarbe, die sich objektiv bei Anbringung als Filter vor dem Spalt

[1]) Eder, Ein neues Graukeilsensitometer. Halle 1920.

eines Spektrographen durch die hervorgebrachte Blaudämpfung nachweisen ließ. Besonders stark war die Absorption im nahen Ultraviolett, wie es auch nach der Art der Herstellung zu erwarten war. Flüssige schwarze Tusche, die Ruß in kolloidaler Form enthält, besitzt neben ihrer Braunfärbung eine so spezifische Ultraviolettabsorption, daß eine gleichzeitige Kompensation für das sichtbare Spektrum und das Ultraviolett nicht möglich ist.

Um die Wirkung der Farbe beim Gebrauch der Keile zu bestimmen, wurden die Keilkonstanten einzeln in den praktisch in Betracht kommenden Spektralbezirken gemessen und zwar einerseits optisch, andererseits photographisch für Chlorsilber, Bromsilber und das Sensibilisierungsmaximum von Erythrosin. Die optische Messung erfolgte teils mit einem Hartmannschen Mikrophotometer, teils mit einem Martensschen Polarisationsphotometer, in dem das Gesichtsfeld durch eine Blende auf die Breite eines Keilfeldes abgeblendet war. Alle Keile wurden mehrfach durchgemessen, jeder Wert als Mittelwert aus drei Messungen berechnet. Die Messungen erfolgten in der Mittellinie und zu beiden Seiten davon im halben Abstand vom Rand, da diese Stellen bei absoluten, bzw. Vergleichsmessungen hauptsächlich in Betracht kommen. Eine Nachmessung der Teilung ergab ausreichende Genauigkeit.

Bei Messungen von Feld zu Feld, also für je 2 Grad, ergab sich, daß sowohl zwischen den einzelnen Feldern, wie in deren Breite erhebliche Sprünge auftreten, die auf Schlierenbildung zurückzuführen sind. Die höchste Schwärzungszunahme von einem Feld zum anderen bei dem Keil, der sich im allgemeinen als der beste erwies, betrug 0,168, entsprechend einem Opazitätsverhältnis von 1 : 1,472, die geringste 0,012, entsprechend dem Verhältnis 1 : 1,028. Die Mittelwerte aller Messungen, die sich von 6° bis 38° erstrecken, betrugen in der Mitte 0,0704, auf der einen Seite 0,0697, auf der anderen 0,0698, entsprechend den Opazitätsverhältnissen 1 : 1,176 : 1,174 : 1,174 je Feld oder den Keilkonstanten je Zentimeter 0,3521—0,3487—0,3490. Die Mittelwerte auf beiden Seiten stimmen also annähernd überein, zeigen aber gegenüber der Mitte eine Abweichung. Ein anderer Keil, dessen Einzelfelder Sprünge von derselben Größenordnung zeigten, ergab für eine Seite, Mitte und die andere Seite die Keilkonstantenwerte 0,340—0,346—0,369, also eine systematische einseitige Zunahme.

Die Mittelwerte aller Messungen ergeben für die beiden Keile 0,350 und 0,348. Erscheint es schon hiernach nicht angebracht,

die Keilkonstante allgemein bis zur dritten Stelle anzugeben, so erhebt sich daneben die Frage, die nur von Fall zu Fall zu beantworten ist, wieweit die Angabe eines Mittelwertes überhaupt Bedeutung hat, da dessen Gültigkeit ganz von der Zahl, bzw. bei Vergleichsmessungen von Zahl und Abstand der benutzten Felder abhängt.

Während die Wirkung der lokalen Fehler desto kleiner wird, über je längere Keilstücke hinweg man mißt, wächst umgekehrt in demselben Maße die Wirkung systematischer Fehler, die den Mittelwert der Keilkonstante beeinflussen. Ein derartiger Fehler zeigte sich z. B. bei dem einen der oben erwähnten Keile zwischen der rechten und linken Hälfte, indem die Konstante im Mittel 0,340, bzw. 0,369 betrug. Als Faktoren je Feld ergeben sich hieraus 1,17 und 1,19. Nimmt man den normalen Fall, daß bei einem Empfindlichkeitsvergleich (Eder, S. 17, Tabelle) über 80° oder 40 Felder hinweg gemessen wird, so entspräche hier bei gleicher Schwärzung auf beiden Seiten statt gleicher Empfindlichkeit ein Verhältnis von 240 zu 389, während gleiche Empfindlichkeit gegen 80° auf der dichteren Seite durch 86° auf der weniger dichten Seite angezeigt würde.

In der Praxis kann dieser Fehler teilweise ausgeschaltet werden, indem man die aneinanderstoßenden Ränder der Vergleichsplatten betrachtet, bzw. bei absoluten Messungen stets die Mitte. Immerhin darf die Tatsache nicht außer acht gelassen werden, und jedenfalls wird durch den schrägen oder nicht gradlinigen Verlauf der Linien gleicher Schwärzung die bei dem flachen Verlauf der Keile schon recht unsichere Ablesung nicht unwesentlich erschwert.

Von noch erheblich größerer Bedeutung sind aber die Abweichungen, die in dem Unterschied zwischen optischer und photographischer Eichung der Graukeile zutage treten. Die optische Messung hatte für die beiden angeführten Keile als Mittelwerte aus allen Messungen nach Länge und Breite die Konstanten 0,348 und 0,350 ergeben, während beide gleichmäßig nach einer nicht näher angegebenen photographischen Bestimmung die Bezeichnung 0,401 trugen.

Die photographische Eichung wurde von uns unter Berücksichtigung der verschiedenen Spektralbezirke und des Schwarzschildfaktors mit seiner Veränderlichkeit für verschiedene Intensitäten vorgenommen. Die Versuchsanordnung bestand aus einer lichtdicht

eingeschlossenen 16 H. K. u. 6 V. Nitralampe, die an einer Batterie mit 5,5 V. gebrannt und durch einen Vorschaltwiderstand und Voltmeter auf konstanter Spannung gehalten wurde. Da die zu vergleichenden Belichtungen höchstens einige Minuten dauerten und stets unmittelbar hintereinander vorgenommen wurden, konnten Veränderungen der Helligkeit vernachlässigt werden. Die Lampe war fest, der Keilrahmen verschiebbar auf einer optischen Bank montiert, so daß die Entfernungen auf $^1/_4\,^0/_0$ genau innegehalten werden konnten. Die beiden Hälften des Keils wurden durch in der Mittellinie scharf aneinander schließende Klappen wechselnd abgedeckt; die Belichtung selbst erfolgte mit einem vor der Lampe eingebauten Druckballverschluß auf mindestens $^1/_2$ Sekunde, also bei den kürzesten Zeiten von 40 Sekunden auf etwa 1 $^0/_0$ genau. Bei den ausschlaggebenden Versuchen betrug die kurze Belichtung 90 Sekunden. Alles Nebenlicht war sorgfältig abgeblendet.

Die Bestimmung erfolgte in der Weise, daß der Keil mit einem der verschiedenen Materialien beschickt und dann die eine Hälfte in einer, die andere Hälfte in der doppelten Entfernung belichtet wurde. Die Belichtungszeiten wurden so lange variiert, bis bei reichlicher Ausentwicklung auf beiden Seiten gleiche Schwärzung auftrat; wie der Versuch erwies, blieben die Resultate über eine bestimmte, für jedes Material verschiedene Entwicklungszeit hinaus konstant. Es zeigte sich jedoch die bemerkenswerte Erscheinung, daß stets, wenn das Belichtungsverhältnis nach der Ausentwicklung gleiche Schwellenwerte ergab, die in der größeren Entfernung länger belichtete Hälfte früher erschien und zum Schluß merkbar härter war, als die in der kurzen Entfernung bei höherer Intensität belichtete, die später kam, aber allmählich die andere Hälfte erreichte und schließlich deutlich weichere Gradation zeigte. Der Vergleich wurde daher stets bei derselben Schwärzung, dem Schwellenwert vorgenommen. Die Entfernungen von der Lampe betrugen 40 u. 80 cm bis 90 u. 180 cm.

Aus der Abweichung des gefundenen Belichtungsverhältnisses von dem den Entfernungen entsprechenden Verhältnis 1 : 4 ging der Schwarzschildfaktor für die beiden benutzten Intensitäten hervor. Wurden dann umgekehrt die beiden Hälften in der kürzeren Entfernung in dem gefundenen Belichtungsverhältnis belichtet, so entsprach die Verschiebung der Schwellenwerte einem tatsächlichen Intensitätsverhältnis von 1 : 4, so daß hieraus die Keilkonstante unter Ausschaltung des für das spezielle Material und die speziellen

Helligkeitsverhältnisse gültigen Schwarzschildfaktors berechnet werden konnte.

Um die praktisch wichtigen Spektralbezirke zu berücksichtigen, wurden als Materialien gewöhnliches Bromsilberpapier, ein von den Byk-Guldenwerken zur Verfügung gestelltes orthochromatisches Bromsilberpapier und ein reines Chlorsilberentwicklungspapier verwendet. Die durch den Schwarzschildfaktor bedingten Abweichungen von dem normalen Belichtungsverhältnis 1:4 betrugen zwischen 1:4,9 und 1:8. Bei dem orthochromatischen Papier wurden nach Eders Vorschriften angesetzte Gelb- und Blauflüssigkeitsfilter in den Strahlengang eingeschaltet.

Die Verschiebungen konnten mit einer Genauigkeit von $\pm\, ^1/_3$ Feld oder einem Grad bestimmt werden, wenn das Resultat durch vielfache Wiederholungen an verschiedenen Keilstellen sicher gestellt wurde; für die einzelne Messung ist eine größere Genauigkeit als ein Feld nicht zu erreichen, wobei noch die Unsicherheit durch die oben erwähnten Dichtigkeitssprünge zu berücksichtigen ist. Die Resultate für den besten Keil sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

	Chlorsilberpapier	Bromsilberpapier	Orth. Broms. m. Blaufilter	Orth. Broms. m. Gelbfilter	Optisch gemessen	Fabrik-Angabe
Verschiebung in Feldern	6,0	7,0	7,5	8,5	—	—
Keilkonstante	0,502	0,430	0,401	0,354	0,350	0,401
Faktor je Feld	1,26	1,22	1,20	1,18	1,17	1,203

Die angegebenen Zahlen, die für alle gemessenen Keile annähernd übereinstimmten, lassen einen systematischen Gang der Keilkonstante in dem Sinne erkennen, wie er einer ausgesprochenen Eigenfarbe entspricht. Die Größenordnung der Abweichungen ist eine derartige, daß ihre Berücksichtigung beim Arbeiten in verschiedenen Spektralbereichen, wie es z. B. beim Vergleich verschieden zusammengesetzter Halogensilbergemische oder bei sensibilisierten Schichten erfolgt, unbedingt erforderlich ist. Nimmt man z. B. die orthochromatische Platte (Eder a. a. O. S. 20, Tabelle), die hinter Gelb- und Blaufilter 78 bzw. 62° Eder zeigt oder für den Faktor 1,203 ein Empfindlichkeitsverhältnis von 536:122, so ändert sich dieses Verhältnis in 278:122, wenn der Faktor im Blau dasselbe, im Gelb aber 1,17 beträgt, wie es ungefähr der

Fall ist. Noch größere Fehler entstehen, wenn Bromsilber mit Chlorsilber verglichen wird, wobei der Irrtum zuungunsten des Chlorsilbers wirkt.

Als Folgerung ergibt sich aus dem Gesagten, daß zunächst größte Sorgfalt bei Herstellung der Graukeile, Auswahl der Gläser und Montage der Gießvorrichtung erforderlich ist, um lokale Schlieren und einseitige Stärkenabweichungen zu vermeiden. Einzelne Keile zeigen, daß dann bei Ausnutzung möglichst großer Keilstücke im normalen Gebrauch Genauigkeiten der Messung erzielt werden können, die die Genauigkeit der Teilung in Felder auszunutzen gestatten. Die Unterteilung in Grade überschreitet diese Grenze und gibt ein falsches Bild des Erreichbaren. Sie ist als Konzession an den Handel, der hohe Empfindlichkeitszahlen verlangt, verständlich, sollte aber aus den angegebenen Gründen lieber fallen gelassen werden.

Ähnlich steht es mit der Angabe der Keilkonstante. Erfolgt die photographische Bestimmung auch mit ganz extremen Belichtungsverhältnissen, z. B. 1 : 1000 und entspräche dem eine Verschiebung um 50°, so würde die daraus resultierende Konstante von 0,400 für 51° schon auf 0,392 abnehmen, für 49° auf 0,409 anwachsen; bei kleineren Verschiebungen wächst der Fehler entsprechend. Da eine Ablesung auf 1° genau aber sowohl der Ungenauigkeit der Ablesung, wie der lokalen und systematischen Fehler wegen nicht möglich ist, wird die dritte Dezimale so unsicher, daß ihre Angabe besser unterbliebe, ganz abgesehen von den Unterschieden, die die einzelnen Keile untereinander aufweisen. Schon die zweite Dezimale ist mit Sicherheit nur als Mittel aus einer Reihe von Messungen zu bestimmen. Daß die Fehler in der Praxis nicht stärker hervortreten, hat seinen Grund darin, daß der absolute Wert der Keilkonstante so niedrig ist.

Die bei photographischen Aufnahmen als merkbar ins Gewicht fallenden Empfindlichkeitsunterschiede beginnen etwa bei 25%; als Faktor eines Sensitometers für die Praxis genügt daher vollkommen der Faktor $\sqrt{2}$, bei dem durch Interpolation auf 25% genau gemessen werden kann. Kleinere Faktoren wirken nur verwirrend und geben falsche Begriffe von dem, was verlangt und erreicht wird. Auch sind genauere Bestimmungen im allgemeinen schon deshalb zwecklos, weil die zufälligen Abweichungen verschiedener Emulsionsnummern desselben Fabrikats ganz andere Größenordnung besitzen. Andererseits erleichtert ein steilerer Anstieg die Ablesung

und verringert den Einfluß aller Fehler so sehr, daß auch bei den Graukeilen, wenn technisch herstellbar, ein höherer Faktor sehr erwünscht wäre.

Als bedenklichster Umstand ist die Eigenfarbe der Keile zu betrachten, die sich in ähnlicher Weise auch bei anderen neuerdings in den Handel kommenden Fabrikaten findet. So betrug bei einem Graphoskop von Langer die optisch gemessene Keilkonstante 0,52 gegenüber einer Angabe von 0,60206. Die Abweichungen werden bei allen derartigen Instrumenten so groß, daß eine gesonderte Bestimmung und Angabe der Keilkonstante für verschiedene Wellenlängenbereiche nicht zu umgehen ist.

Wenn sich auch blauschwarze Farbstoffe, wie z. B. Nigrosin, besser auf neutrales Grau abstimmen lassen, ist eine auch im Ultraviolett gleichmäßige Lichtschwächung doch nur durch Absorption vermittelst körniger, vollkommen absorbierender Medien möglich. Die gegen ihre Anwendung im Strahlengang optischer Instrumente bestehenden Bedenken fallen bei der Anwendung für sensitometrische Zwecke fort, da hier stets in Kontakt mit der empfindlichen Schicht gearbeitet wird und so eine Streuung des Lichtes unschädlich ist. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, haben wir Graukeile aus Suspensionen von gröberem Ruß in Gelatine herzustellen versucht, die aber nicht befriedigten, da zu grobe Körner keine homogenen Schichten gaben, zu feine infolge teilweiser Lösung wieder Gelbfärbung hervorriefen. Als vorzügliches Medium erwiesen sich dagegen Emulsionen von Silberkörnern, die durch Ablösen der Schicht von neutral grau entwickelten Trockenplatten gewonnen wurden. Als Entwickler benutzten wir ätzalkalische Hydroxylaminlösung. Die Versuche wurden abgebrochen, nachdem Goldberg[1]) soeben ein analoges Verfahren veröffentlicht hat. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn danach hergestellte Keile bald in den Handel gebracht würden.

[1]) Goldberg, Der Aufbau des photographischen Bildes. Halle 1922.

Charlottenburg, Photochem. Laborat. d. techn. Hochschule.

Eingegangen am 13. März 1921.

Über die spektrographisch nachweisbaren Veränderungen des Blutfarbstoffes durch einige organische und anorganische Gifte, sowie über die spektralen Eigenschaften von Eigelb und Urobilin.

Von

L. Lewin und E. Stenger.

Wir haben in dieser Zeitschrift (1) über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers berichtet und bringen im folgenden einige weitere Versuchsergebnisse, die wir durch das Entgegenkommen von A. Miethe in dessen Laboratorium gewinnen konnten. Wir bestimmten die Einwirkung von Blausäure, Phenylhydrazin, Azetylen, Phosphorwasserstoff und schwefliger Säure auf Blut und stellten spektrale Eigenschaften von Eigelb und Urobilin fest.

Zur photographischen Wiedergabe der oft nur sehr wenig ausgeprägten Spektren im Bereiche des ganzen sichtbaren Spektrums fanden Isocol-Badeplatten Verwendung, bei welchen die meist sehr stark ausgeprägte Blaugrünlinie zwischen $\lambda = 480-520\,\mu\mu$ nur angedeutet ist, und die Sensibilisirungsmaxima bei den Wellenlängen 530, 580 und 620 $\mu\mu$ in ihrer Stärke fast gleich und nur durch eine geringe Abnahme der Empfindlichkeit differenziert sind. Für ultraviolette und blaue Spektralbezirke wurden außerdem Perorthoplatten verwendet. Die Aufnahmen wurden in einem kleinen Gitterspektrographen gemacht, bei welchem 100 $\mu\mu$ einen Raum von 1,3 cm Breite auf der Platte einnehmen.

Blausäure.

Die jähe und verderbliche Giftwirkung der Blausäure auf den tierischen Organismus ist in ihren letzten Ursachen nicht geklärt. Der Blausäuretot sollte auf der durch Blausäure erzeugten Unfähigkeit der Zellen, den reichlich oder sogar überschüssig vorhandenen Blutsauerstoff aufzunehmen, beruhen. Vergiftungen des Blutes, die sich durch Blutveränderungen hätten zeigen können, waren indessen bei früheren Feststellungen nicht nachweisbar. Neuere Arbeiten behaupteten, derartige erkennbare Veränderungen gefunden zu haben, die sogar gestatten sollten, diagnostisch eine Blausäurevergiftung festzustellen. Es erschien deshalb notwendig, die Blutbeeinflussung

durch Blausäure mit Hilfe des von uns in die medizinischen Untersuchungsmethoden neu eingeführten spektrographischen Verfahrens zu untersuchen (2).

Die ersten Untersuchungen erstreckten sich auf totes Blut und auf Blutfarbstoffderivate.

Eine 40%ige Blausäurelösung bringt nur unverdünntes Blut zum Gerinnen, in verdünntem Blut treten keine oder nur ganz geringe Trübungen auf. Die folgende Tabelle gibt die Beobachtungen an verdünntem, mit Blausäure versetztem Blut wieder.

		Lage der Blutabsorptionsstreifen			
1% Blutlösung 40% Blausäurelösung	100 cm^3 2 cm^4	580	543	415	ebenso, jedoch 10fach verdünnte Lösung.
1% Blutlösung 40% Blausäurelösung	100 cm^3 3 cm^3	580	543	418	
1% Blutlösung 40% Blausäurelösung	100 cm^3 5 cm^3	580	543	416	
Zum Vergleich:					
reines Blut	—	577	537	415	
Oxyhämoglobin	—	579	542	415	

Diese Zahlen (Mittelwerte aus mehr als 100 Einzelmessungen) zeigen, daß die Verschiebung der Oxyhämoglobin-Absorptionsstreifen unter der Einwirkung des Zyanwasserstoffes kaum bemerkbar sind, dagegen haben die Beobachtungen (zeitlich teilweise bis zu 200 Std. fortgesetzt) ergeben, daß die Schärfe der Absorptionslinien sich erst allmählich, zuletzt wesentlich verringert und zwar um so schneller, je höher der Blausäuregehalt der Lösung ist. Temperaturerhöhung (37° C.) zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie auch Einleiten von Blausäuregas in frisches verdünntes Blut änderten nicht die vorher gegebenen Befunde. Erst wenn größere Blausäuremengen längere Zeit in der Kälte oder bei Temperaturerhöhung (38° C.) einwirkten, gingen die beiden Oxyhämoglobinstreifen (579, 542) in einem verwaschenen Streifen bei 550—552 über, der nach 19½ Monaten noch unverändert war, auch war das Blut in dieser Zeit nicht in Fäulnis übergegangen. Dieser Streifen gehört dem schon früher rein dargestellten Zyanhämoglobin an, unterscheidet sich in seiner Lage vom Hämoglobinstreifen (559) um etwa 7 $\mu\mu$ und ist im Gegensatz zu diesem Streifen gegen Sauerstoff sehr beständig. Durch Schwefelammonium wird das Zyanhämoglobin

zerlegt, neben Rhodanammonium entsteht wieder Oxyhämoglobin mit seinen charakteristischen Absorptionen. Die gleichen Reaktionen mit Blausäure und mit Schwefelammonium lieferten auch die Blutabbauprodukte Hämatin, Hämin, Sulfhämoglobin wie auch das Kohlenoxydhämoglobin. Nur Hämatoporphyrin erwies sich als nicht beeinflußbar gegen Blausäure.

Versuche an Tieren, nach deren Tötung durch Blausäure das Blut sofort untersucht wurde, bewiesen erneut, daß Blutveränderungen im lebenden Blut durch Blausäure spektroskopisch und spektrographisch erkennbar nicht vorkommen.

Zyanhämoglobin, dessen außerordentlich langsame Entstehung im toten Blute vorher nachgewiesen wurde, konnte im Blute frisch getöteter Tiere auch nach längerer Zeit nicht gefunden werden, wohl auch aus dem Grunde, daß bei Vergiftungen das Blut nur soviel Blausäure aufzunehmen scheint, als zum Tode gerade erforderlich ist. Die schnelle Giftwirkung der Blausäure ist jedenfalls nicht so denkbar, daß sie ein Blutgift in der biologischen Bedeutung dieses Wortes wäre.

Phenylhydrazin.

Mehrere Vergiftungsvorkommnisse legten es nahe, gerade mit Rücksicht darauf, daß Erscheinungen aufgetreten waren, die auf entstandene Blutveränderungen hinwiesen, die Einwirkung des Phenylhydrazins sowohl auf totes Blut als auch auf das Blut von mit dieser Substanz vergifteten Tieren auszudehnen.

Unverändertes Tierblut wurde mit Phenylhydrazin versetzt; mehrere spektrographische Aufnahmen ergaben angenähert die Absorptionen des normalen Blutes, jedoch eine von uns bisher nicht beobachtete Absorption bei 433.

Phenylhydrazinblut	569	537	433	409
Zum Vergleich:				
reines Blut	577	537		415
Oxyhämoglobin	579	542		415

Versuch an Tieren: Ein Kaninchen starb, nachdem ihm 1 g Phenylhydrazin unter die Haut gebracht worden war, nach etwa 28 Minuten. Versetzte man das nach dem Tode aus dem Herzen entnommene Blut mit einigen Tropfen Salzsäure und extrahiert mit Alkohol, so ergaben sich folgende Veränderungen, welche spektrographisch in mehreren Beobachtungsreihen nachgewiesen wurden:

Phenylhydrazinblut	629	609	581	557	402

Die Streifen 629—557 sind nur schwach, derjenige bei 402 in verdünnter Lösung etwas kräftiger.

Im Blute eines mit Phenylhydrazin vergifteten Frosches fand sich eine allerdings sehr schwache Absorptionslinie bei 429, welche offensichtlich übereinstimmt mit der im toten Blute gefundenen Linie bei 433.

Azetylen.

Die früher aufgestellte Behauptung, daß durch Einwirkung von Azetylengas auf Blut ein dem Kohlenoxydhämoglobin analoges Azetylenhämoglobin entstünde, ist auch durch okulare Spektralbeobachtung schon widerlegt worden. Es war noch der einwandfreie spektrographische Beweis unter verschiedenen Bedingungen nicht nur bezüglich der zwei leicht erkennbaren Oxyhämoglobinstreifen, sondern vor allem bezüglich des der okularen Beobachtung kaum zugänglichen, von uns allen anderen Blutnachweisen als weit überlegen bewiesenen Violettstreifen zu erbringen (3).

Größere Versuchsreihen (68 Einzelmessungen) ergaben folgende Werte (Einwirkung von reinem Azetylengas):

Blut mit Azetylen behandelt	577	540	415
Zum Vergleich:			
normales Blut	577	537	415
Oxyhämoglobin	579	542	415

Durch den Nachweis der völligen Übereinstimmung in der Lage der Absorptionsstreifen von normalem und Azetylenblut ist der letzte, bisher noch fehlende Beweis für das Unverändertbleiben des Hämoglobinmoleküls unter dem Azetyleneinfluß geliefert worden.

Die Einwirkung des durch Phosphorwasserstoff verunreinigten Azetylens bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Phosphorwasserstoff.

Mit Rücksicht auf mannigfach vorgekommene Vergiftungen durch Phosphorwasserstoff wurde in unverdünntes Blut 3 bzw. 6 Minuten lang und in mehrfach mit Wasser verdünntes Blut 8 Minuten lang Phosphorwasserstoff eingeleitet. Das Blut veränderte unter diesem Einfluß seine Farbe nicht, obschon durch den Geruch erkennbar eine starke Sättigung mit Phosphorwasserstoff zustande gekommen war. Folgende spektrographische Feststellungen ließen sich machen:

575 535 415 $\mu\mu$.

Schweflige Säure.

Von der allgemeinen Regel, daß alle Säuren Blut aufspalten nach dem folgenden Schema:

Hämoglobin

Hämatin Globulin

macht auch die schweflige Säure keine Ausnahme. In verschiedenen Versuchen, in denen die schweflige Säure rein, aus der Bombe, in frisches unverdünntes und verdünntes Blut minutenweise eingeleitet worden war, ergab sich stets ein augenblickliches Braunwerden und nach einiger Zeit ein Festwerden des Blutes. Die Untersuchung des noch für eine Weile flüssig gebliebenen Blutes ergab ein Fehlen der Blutlinien einschließlich des Violettstreifens, dagegen erschien in dem von uns früher festgelegten Orte bei etwa 655 die breite Absorption des sauren Hämatins.

Proben des alsbald festgewordenen Blutes, die nur sehr wenig Farbstoff an Wasser abgaben, zeigten nur bei gelindem Erwärmen die Hämatinlinie

$$653\ \mu\mu$$

im Mittel aus zahlreichen Messungen.

In Alkohol war der Farbstoff leichter löslich und ergab übereinstimmend mit unseren früheren Feststellungen für das in Azeton gelöste saure Hämatin eine Absorption bei

$$630\ \mu\mu$$

Die Tatsache, daß Fleisch, das mit schwefligsaurem Natron zur Konservierung versetzt wird, verhältnismäßig lange Zeit eine rote Farbe behält, legt es nahe, festzustellen, ob der Blutfarbstoff desselben eine Veränderung erfährt. Alle dahingehenden Versuche waren ergebnislos. Es ließen sich nur feststellen die beiden Blutlinien und der Violettstreifen in der bekannten Lage im Mittel:

$$577 \qquad 540 \qquad 416\ \mu\mu.$$

Mithin ist spektrographisch eine Veränderung des Blutfarbstoffes unter den angegebenen Bedingungen nicht erweisbar.

Eigelb.

Unter den chemisch-biologischen Fragen ist eine der wichtigsten diejenige nach dem Zusammenhang zwischen Eidotter und Bildung des Blutes, bzw. des Blutfarbstoffes aus demselben. Unsere Untersuchungen (4) erstreckten sich seither darauf, die Farbe des Eidotters auf spektrographischem Wege genauer festzustellen, als es in früheren Arbeiten mit okularer Beobachtung möglich war. —

In Azetonlösung fanden wir für Hühnereigelb folgende Absorptionen:

482	453	429	401	380
stark	sehr stark	schwach	sehr schwach	sehr schwach

Entsprechend der Kundtschen Regel zeigten andere Lösungsmittel die erwartete Verschiebung der einzelnen Streifen. Vergleiche mit künstlichen Farbstoffen ähnlicher Farbe zeigten, daß keiner derselben Absorptionsstreifen besitzt, die denjenigen des Eigelbs ähnlich sind, so daß unsere Messungen für den Nachweis von Eigelbersatzstoffen praktische Verwertung finden können.

Die Beteiligung des gelben Dotterfarbstoffes am Aufbau des Blutfarbstoffes ist unter anderem aus anatomisch-biologischen Untersuchungen wahrscheinlich gemacht, und die Umwandlung der Dotterfarbstoffe in einen Blutfarbstoff würde denjenigen nicht überraschen, der die leichte Wandlungsfähigkeit des roten Blutfarbstoffes in Produkte kennt, welche mit ihm eine chemische oder physikalische Ähnlichkeit nicht mehr aufweisen. Versuche in dieser Richtung, einstweilen ohne faßbare Ergebnisse, liegen vor und werden fortgesetzt.

Urobilin.

Wir haben verschiedene Urobilinpräparate (im Anschluß an Untersuchungen über Gallenfarbstoffe, die noch nicht zum Abschluß gekommen sind) untersucht und durch sehr zahlreiche Messungen einen dem Urobilin eigenen Absorptionsstreifen auf der Blau-Grün-Grenze nachgewiesen (5). Im allgemeinen steigt er von Blau her langsam an und fällt nach Grün hin stark ab. In den verschiedenen Präparaten schwankt die Lage seines Maximums zwischen 494 und 500 $\mu\mu$, der richtige Wert dürfte bei 494 liegen. Charakteristisch ist die Verschiebung des Streifens durch Zugabe einer alkoholischen Chlorzinklösung mit Ammoniak nach 509, gleichzeitig beginnt die Lösung zu fluoreszieren.

Literatur.

1) V. 1907. S. 308 nach Archiv f. d. ges. Physiologie. Bd. 118, S. 80.
2) L. Lewin, Spektrographische Untersuchungen über die Einwirkung von Blausäure auf Blut. Archiv f. exp. Pathologie u. Pharmakologie, Supplementband, Schmiedeberg-Festschrift, S. 337.
3) Archiv f. d. ges. Physiologie. Bd. 129, S. 603.
4) Ebenda. Bd. 124, S. 585.
5) Ebenda. Bd. 144, S. 279.

Berlin, Photochem. Laborat. d. techn. Hochschule u. pharmakol. Laborat. von L. Lewin.

Eingegangen am 15. März 1922.

Photographische Wiedergabe von Wasserzeichen.

Von

O. Mente.

Mit 3 Figuren im Text.

In der gerichtlichen Photographie wie auch bei anderen Gelegenheiten ist es häufiger erwünscht, das Wasserzeichen des beschriebenen Papiers einwandfrei festzustellen, um darnach Herkunft und Alter des Papiers, vielleicht auch sonstige zur Beweisführung wichtige Dinge zu ermitteln.

Ist nun das Wasserzeichen sehr kräftig ausgebildet, d. h. tritt es stark durchscheinend gegenüber dem Papiergrund hervor, so kann selbst bei Beschriftung des Blattes auf beiden Seiten oft eine noch genügend deutliche Wiedergabe durch einfaches Kopieren auf Auskopier- oder Entwicklungspapier erfolgen. Namentlich das letztere Kopiermittel gestattet durch geschickte Anpassung der Emulsionsgradation an den Charakter der Vorlage, sowie Beeinflussung des Entwicklungsganges, relativ gute Kopien zu erhalten, bei denen die doppelseitige Schrift nur wenig stört.

Wenn man beispielsweise so kurz belichtet, daß das Licht nur die dünnsten Stellen des Papiers, eben das Wasserzeichen zu durchdringen vermag und darunter eine entwickelbare Veränderung der Halogensilberschicht herbeiführt, so wird hinter dem übrigen Teil des Papierblattes, einerlei ob es beschriftet war oder nicht, keine nennenswerte Schwärzung des Entwicklungspapieres erfolgen. Durch Unterbrechen der Hervorrufung im geeigneten Augenblick hat man es auch in der Hand, das Resultat noch weiter zu verbessern. Es entsteht ein allerdings nicht sehr kräftiges Bild des Wasserzeichens, das natürlich durch die kopierten Schriftzüge hell unterbrochen wird, auf mehr oder weniger weißem Grund.

Da die Zeichnung des Wasserzeichens meist keine feinen Einzelheiten enthält, so ist es ziemlich unbedenklich, wenn man kleine zeichnerische Ergänzungen der Abbildung an den Stellen vornimmt, wo die kopierten Schriftzüge das Wasserzeichenbild unterbrachen.

In etwas schwieriger liegenden Fällen hat Verfasser auch mit einer sogenannten Supplementierungsmethode ziemlich befriedigende Resultate erhalten. Man kann dabei in verschiedener Weise vorgehen.

Man photographiert beispielsweise das zwischen zwei Glasplatten gelegte Original in der Durchsicht und macht dann ein schwaches Diapositiv von der erhaltenen Aufnahme. Dieses Dia-

positiv wird mit dem Negativ zur Deckung gebracht und das Ganze mit Hilfe eines Projektionsapparates kopiert oder auch direkt auf Bromsilberpapier photographiert. Das Endergebnis ist jedoch bei diesem Verfahren nicht wesentlich besser, als bei der zuerst beschriebenen Methode.

Man kann aber auch die Aufnahme (in der Durchsicht) auf kartonstarkes lichtempfindliches Papier oder — besser noch — auf eine Diapositivemulsion auf Milchglas kopieren, dann das früher erwähnte Diapositiv mit Quecksilberchlorid oder Jodjodkalilösung bleichen und nun konturendeckend auf die Kopie der Durchsichtsaufnahme legen. Es gelingt dann, die tiefschwarzen Schriftzüge in der Aufsicht durch das ausgebleichte Diapositiv auszulöschen, während das Wasserzeichen bei richtiger Handhabung des Prozesses ziemlich gut herauskommt.

Aber alle diese Verfahren verlangen eine nicht unerhebliche Geschicklichkeit in der Verwendung der photographischen Hilfsmittel. Wünschenswert ist sogar, daß man das nasse Kollodiumverfahren beherrscht, da sich mit seiner Hilfe die Forderungen nach verschieden graduierten Negativen und Diapositiven am besten und vollkommensten erfüllen lassen.

Und trotzdem bleibt nicht selten der Erfolg hinter den Erwartungen zurück. Vor allem dann, wenn die Beschriftung des Blattes mit dem darzustellenden Wasserzeichen eine sehr kräftige ist, so daß unter Umständen wichtige Einzelheiten verdeckt werden. — Es gilt dann, nach anderen Verfahren zu suchen, von denen hier noch zwei angeführt sein mögen.

Verfasser kam nach vielen Versuchen zu der Überzeugung, daß eine Methode wünschenswert sei, die lediglich die geringere Dicke des Papierstoffes an der Stelle des Wasserzeichens berücksichtige, ohne sich indessen um die Beschriftung des Blattes zu kümmern. Dabei versuchte ich es zunächst mit einer Abformung in Gips.

Sogenannter Alabastergips wurde zuerst in dünner Schicht über das auf eine ebene Unterlage (Glasplatte) gelegte Original gebreitet. Dann wurde weiter Gipsbrei aufgetragen, bis eine gut hantierbare Platte entstand und das Ganze zur Trocknung warm gestellt. Sobald diese in vollkommenem Maße erreicht ist, wozu man sich zweckmäßig einer Heizplatte bedient, kann man die Vorlage leicht vom Gips abziehen, wenn sie sich nicht selbständig ablöst. Unter Umständen kann man jetzt dieses Relief in stark seitlicher Beleuchtung photographieren oder man übergießt es mit

schwarzer Tusche und poliert nachher mit dem Handballen die ganze Fläche, wobei das Relief stärker hervortritt.

Das geschilderte Verfahren hat sich indessen bei schwach reliefierten Wasserzeichen begreiflicherweise nicht so gut bewährt, wie beispielsweise in dem Falle, wo Schrift, die mit einem harten Bleistift auf einem Briefbogen mit weicher Unterlage geschrieben

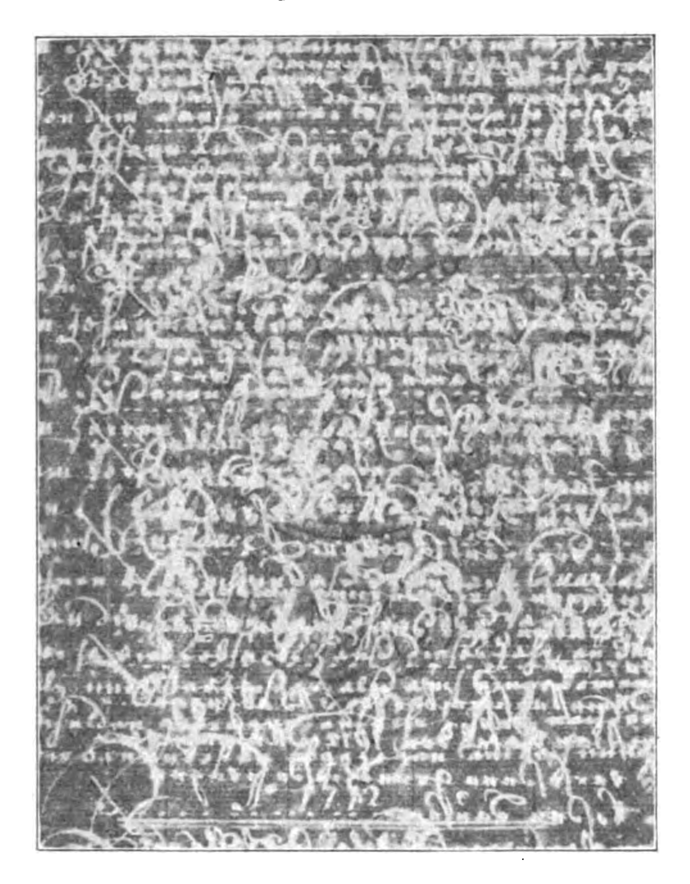


Fig. 1.

war, auf einem darunter liegenden weißen Blatt „blind" erschien und deshalb einen präzisen Abguß ermöglichte.

Am vollkommensten arbeitet zweifellos in den schwierigsten Fällen, also bei schwachem Wasserzeichen und starker Beschriftung eine Methode, die von Dr. H. Francke und mir gemeinschaftlich ausgearbeitet wurde und zweckmäßig als Gasdiffusionsverfahren angesprochen wird.

Fig. 1 zeigt deutlich, daß in schwierigen Fällen mit Kopieren und den anderen, hier beschriebenen Verfahren kein nennenswerter Erfolg zu erzielen ist. Es ist eine Kopie auf weicharbeitendem Bromsilberpapier; trotzdem die Schrift schon überall deutlich herauskommt, ist das Wasserzeichen doch nur teilweise erschienen. Die Belichtung war also für letzteres zu kurz, für den Papiergrund

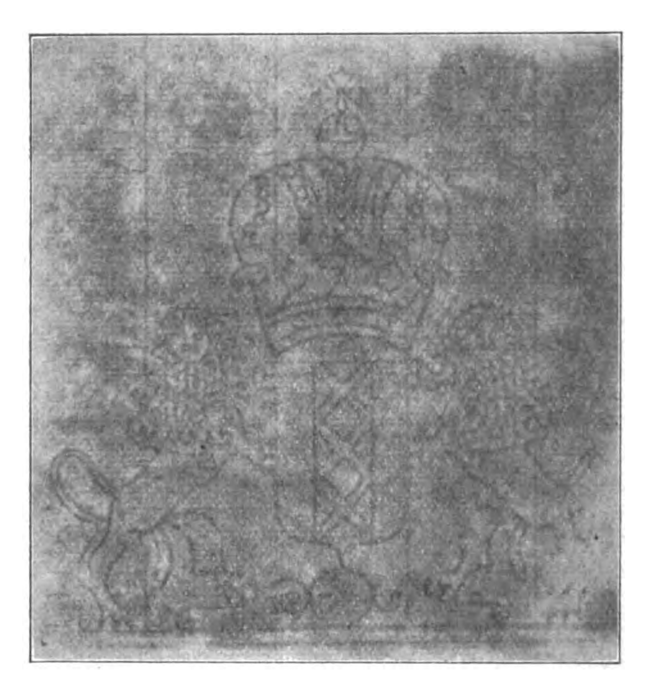


Fig. 2.

aber zu lange. Härter arbeitende Papiere verschlechterten, wie vorauszusehen war, das Ergebnis noch weiter.

Das Gasdiffusionsverfahren beruht nun auf der Annahme, daß das Papier zweifellos an der Stelle des Wasserzeichens dünner ist und deshalb auch Gase leichter diffundieren läßt. Dabei ist es aber notwendig, daß das verwendete Schriftmaterial (im vorliegenden Falle Tinte) keine erheblichen (klebenden) Beimengungen enthält, die die Diffussion des Gases vermindern. Andernfalls würde keine nennenswerte Besserung gegenüber dem Kopierverfahren zu erwarten sein.

Tatsächlich zeigten schon die ersten rohen Versuche, daß die Tinte die Diffusion des Gases (Ammoniak) nicht im geringsten beeinflußte und es war deshalb nur noch notwendig, eine möglichst

zweckmäßige Ausführungsform zu finden. Diese ergab sich nach mannigfachen vergeblichen Versuchen in folgendem: Ein Blatt Entwicklungspapier wird nach vorheriger kurzer allgemeiner Belichtung entwickelt, fixiert, gewässert, in Sublimat gebleicht und getrocknet. Um das Original nicht mit der Ammoniakflüssigkeit direkt in Berührung zu bringen, badete ich schließlich kurz ein ebenes Stück

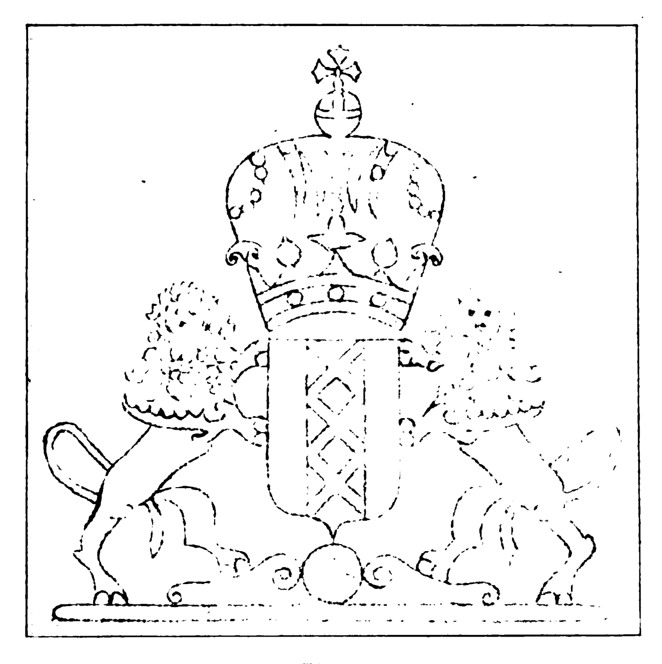


Fig. 3.

unglasiertes Porzellan in dem konzentrierten Ammoniak, nahm es dann aus der Flüssigkeit heraus, worauf die Oberfläche augenblicklich trocken wird, legte die Vorlage auf die mit Ammoniak imprägnierte Porzellanplatte, oben auf die Vorlage das Blatt trocknen, mit Sublimat gebleichten Entwicklungspapiers und erhielt nach kurzer Zeit die Fig. 2, welche bereits deutlich das Wasserzeichen ohne die störenden Schriftzüge erkennen läßt. — Es ist ein leichtes, diese Vorlage durch Nachzeichnen der Konturen mit einem Kreidestift zu verstärken und das photographische Bild in einem Silberlösungsmittel zu entfernen. Das Resultat ist in Fig. 3 dargestellt.

Charlottenburg, Photochem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

Eingegangen am 11. März 1922.

Eine Vorsatzplatte für photographische Objektive.

Von

Hans Schulz.

Mit 3 Figuren im Text.

Auch bei den besten photographischen Objektiven ist bekanntlich ein Helligkeitsabfall nach dem Rande des Bildfeldes zu vorhanden, der besondere Maßnahmen erforderlich macht, wenn der Bildwinkel eine beträchtliche Größe erreicht, wie es bei modernen Anastigmaten, vor allem aber bei Weitwinkelobjektiven der Fall ist. Diese von M. v. Rohr[1]) als natürliche Helligkeitsabnahme bezeichnete Intensitätsänderung, die unabhängig vom Korrektionszustand der Objektive bei geebnetem Bildfeld der 4. Potenz des Winkels proportional ist, welchen die Bündelachse mit der optischen Achse des Objektivs bildet, wird verstärkt durch die mit größerer Neigung wachsenden Reflexions- und Absorptionsverluste, sowie durch die Vignettierung[2]) und muß besonders störend wirken, wenn, wie bei Landschaftsaufnahmen mit ausgedehnten Himmelspartien, die Helligkeitsverteilung des Aufnahmegegenstandes den Randabfall vergrößert. Nach photometrischen Messungen von Dember u. Uibe[3]) ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Schramm u. Wiener[4]) die Horizonthelligkeit bei klarem Himmel etwa zwei- bis dreimal größer als im Zenith, so daß selbst bei einem Bildwinkel von 50^0 mit horizontaler Meßstellung des Apparates nach dem Zenith zu eine merkliche Unterbelichtung eintreten muß, wenn die Belichtung für den Horizont richtig ist. Außerdem aber ist die Helligkeit des Himmels erheblich größer als diejenige der Landschaft. Es wird allgemein angegeben, daß für Wolkenaufnahmen eine 3—10 fach kürzere Belichtung notwendig ist, wie für eine gute Auszeichnung der Landschaft. Das Problem der richtigen Wiedergabe der Helligkeitsverteilung in einer Landschaft ist bisher noch nicht befriedigend gelöst worden, obwohl bereits eine Reihe von Hifsmitteln zur Verwendung gelangt ist, von denen nur die abgestuften Gelbscheiben, Wolkenblenden und die Sternblende für Weitwinkel (Hypergon) erwähnt werden sollen.

[1]) M. v. Rohr, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1898, S. 171.

[2]) W. Zschokke, Photogr. Rundschau 1910, S. 233—240.

[3]) H. Dember u. M. Uibe, Ann. d. Phys. (4) **61**. 313—333. 1920.

[4]) Schramm, Inaug.-Diss., Kiel 1901, Wiener, Nova Acta **73**. 1896; **91**. 1909.

Es scheint mir, als ob die im folgenden näher zu beschreibende Vorsatzplatte, welche eine weitgehende Änderung der Intensitätsverteilung und außerdem die Möglichkeit zuläßt, die Polarisationsverhältnisse des Lichtes derart zu beeinflussen, daß bei geeigneter Stellung eine Verminderung des Glanzlichtes zu erzielen ist, gegenüber den bisher gebrauchten Vorrichtungen zur Veränderung der Helligkeitsverteilung eine Reihe von Vorteilen darbietet, die eine ausführlichere Behandlung rechtfertigen. Die Vorsatzplatte besteht aus einer plankonvexen und einer plankonkaven Linse aus gleichem Glase mit gleichem Krümmungsradius, so daß das Gesamtsystem,

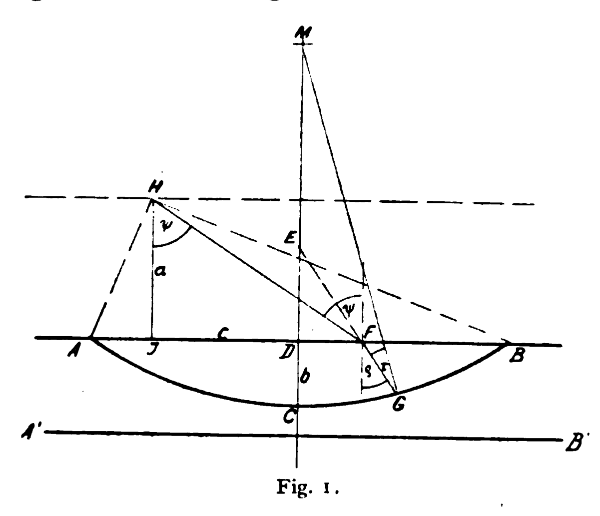


Fig. 1.

mit kleinem Luftabstand zusammengelegt, als planparallele Platte wirkt und somit das Bild nicht verändert, vorausgesetzt, daß die Aufnahmeentfernung als unendlich groß gegenüber der Brennweite des Aufnahmeobjektives zu betrachten ist. Die gekrümmten Flächen können ebensowohl Kugel- als auch Zylinderflächen sein.

Stellt nun Fig. 1 einen Querschnitt durch die Platte dar, wobei $A\ B$ die dem Objektiv zugekehrte, $A'\ B'$ die dem Objektiv abgekehrte Planfläche bedeutet, A, C, B die Spur der zunächst als Kugelfläche angenommenen Zwischenfläche mit dem Mittelpunkt M und dem Radius r, so ergibt sich für den Einfallswinkel $M\,G\,E$ i eines Strahles in Abhängigkeit von der Neigung ψ des Strahles gegen das Lot auf der Platte und von der Lage des Mittelpunktes H der Eintrittspupille

$$\sin i' = \frac{r-b}{r} \sin \varrho - \frac{\cos \varrho}{r} \{a \operatorname{tg} \psi - c\}. \tag{1}$$

Die Gleichung erhält man durch Anwendung des Sinussatzes auf Dreieck MEG unter Berücksichtigung von

$$DE = DF \operatorname{ctg} \varrho = -(a \operatorname{tg} \psi - c) \operatorname{ctg} \varrho .$$

Die Bedeutung von a, b, c und ϱ ist aus der Figur zu entnehmen und es gilt

$$n \sin \varrho = \sin \psi . \tag{2}$$

Diese Beziehung (1) gilt naturgemäß nur für Strahlen, welche in der durch optische Achse und Plattenlot bestimmten Ebene verlaufen. So lange der Winkel i kleiner ist als der durch den Brechungsindex eindeutig gegebene Grenzwinkel der Totalreflexion, wird Licht durch die Platte hindurchtreten. Der Grenzwert gibt für die zwischen den Bestimmungsstücken a, b, c, r und n geltende Beziehung gemäß

$$\sin i_T = \frac{1}{n}$$

$$c_1 = a \cdot \operatorname{tg} \psi + \frac{r}{n \cdot \cos \varrho} - (r - b) \operatorname{tg} \psi . \tag{3}$$

woraus sich zunächst für die Plattenverschiebung c_1 ein Wert ableiten läßt, der mit der weiteren Bedingung, daß der Grenzwert i_T zugleich einen Extremwert darstellen soll, die Zahl der willkürlichen Veränderlichen vermindert. Durch Differentiation von (1) ergibt sich nämlich

$$c_2 = (r - b) \operatorname{tg} \psi + \frac{a}{\sin \psi \cdot \cos^3 \psi} \{\cos^2 \psi \sin^2 \psi - \cos^2 \varrho\} . \tag{4}$$

und entsteht die Aufgabe, die noch verbleibenden Variablen so zu wählen, daß

$$c_1 = c_2 = c_0$$

wird. Da nun für die Intensitätsverteilung nur die Winkelwerte maßgebend sind, die Längen also sämtlich auf die als Einheit geltende Größe des Radiums r bezogen werden können, so lassen sich aus den Gleichungen (3) und (4) für $r = 100$ und ein bestimmtes n die Größen c_0 und die ihnen entsprechenden Winkelwerte ψ_0 als Funktionen von a und b darstellen. Die numerische Lösung ist graphisch auszuführen und ergibt für $n = 1{,}5$ die folgenden Werte:

Tabelle 1.

a	$b = 10$		20		30		40	
	c_0	ψ_0	c_0	ψ_0	c_0	ψ_0	c_0	ψ_0
	mm	Grad	mm	Grad	mm	Grad	mm	Grad
10	35,2	56,8	42,05	53,4	48,2	50,0	53,5	44,6
20	47,6	45,0	52,6	41,0	57,1	36,0	61,0	29,3
30	55,6	35,0	59,8	29,8	62,7	24,0	65,2	16,7
40	61,5	25,5	64,2	18,5	65,7	11,0	—	—

Für eine bestimmte Platte, d. h. für eine gegebene Pfeilhöhe b, sind daher durch Veränderung des Blendenabstandes und der Plattenverschiebung in ihrer Ebene eine Reihe von Anordnungen möglich, die verschiedenen Intensitätsverteilungen entsprechen, wobei jedoch zu beachten ist, daß nicht für alle Werte von a und c_0 der nutzbare Winkelbereich symmetrisch zu dem im Grenzwinkel der Totalreflexion auf die gekrümmte Zwischenschicht auffallenden Strahl liegt. Berechnet man die Neigungswinkel ψ_1 und ψ_2 derjenigen Strahlen, die in den Punkten A und B bei gegebener Lage des Punktes H (vgl. Fig. 1) die Plattenfläche AB treffen, so erhält man

Tabelle 2.

a	$b = 10$		20		30		40	
	ψ_1	ψ_2	ψ_1	ψ_2	ψ_1	ψ_2	ψ_1	ψ_2
10	$-40{,}0^0$	$+82{,}8^0$	$-60{,}8^0$	$+84{,}3^0$	$-66{,}7^0$	$+85{,}2^0$	$-69{,}3^0$	$+85{,}7^0$
20	$+11{,}3^0$	$+77{,}7^0$	$-20{,}3^0$	$+80{,}0^0$	$-35{,}7^0$	$+81{,}2^0$	$-43{,}5^0$	$+82{,}0^0$
30	$+21{,}8^0$	$+73{,}2^0$	$\pm\ 0^0$	$+76{,}0^0$	$-16{,}2^0$	$+77{,}3^0$	$-26{,}3^0$	$+78{,}3^0$
40	$+24{,}2^0$	$+69{,}2^0$	$+\ 6{,}0^0$	$+72{,}2^0$	$-\ 8{,}2^0$	$+73{,}7^0$	—	—

Unter Benutzung der nach Tabelle 1 erhaltenen Figur 2 folgt, da für symmetrische Lage des Extremwertes der Intensität, soweit dieser durch i allein gegeben ist, die Bedingung

$$\psi_1 + \psi_2 = 2\,\psi_0$$

bestehen muß, für die durch die Pfeilhöhe bestimmten Wertegruppen

Tabelle 3.

$r = 100;\ n = 1{,}5.$

b	a	c_0	ψ_0
10	20	47,5	45^0
20	25	56,5	35^0
30	26,5	61,0	$28{,}5^0$
40	25	64,1	23^0

Die in den Zusammenstellungen enthaltenen Zahlen können als graphisch ermittelte Werte naturgemäß nur angenähert gelten, doch kann man sich durch Einsetzen in Formel 1 überzeugen, daß die Genauigkeit auch für quantitative Behandlung der Fragen ausreichend ist.

Sieht man von mehrfachen Reflexionen innerhalb der Platte ab, was wegen der nicht ebenen Zwischenschicht zulässig ist, so ist

die Intensitätsänderung in Abhängigkeit von den Winkeln ϱ und i mit Hilfe der Fresnelschen Reflexionsformeln leicht zu berechnen. Die durchgelassenen Intensitäten $J_{\parallel}$ und $J_{\perp}$ der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Strahlen ist

$$J_{\parallel} = \frac{J_0}{2}(1 - \sigma_{\parallel}^2)^2 (1 - \varsigma_{\parallel}^2)^2$$
$$J_{\perp} = \frac{J_0}{2}(1 - \sigma_{\perp}^2)^2 (1 - \varsigma_{\perp}^2)^2, \qquad (5)$$

worin $\sigma_{\parallel}$ und $\sigma_{\perp}$ die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für die

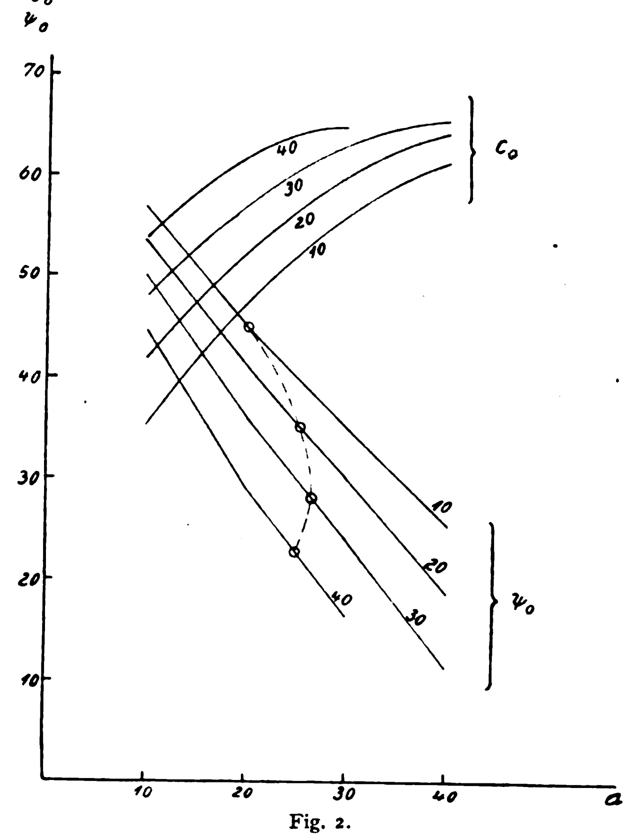


Fig. 2.

Brechung an den ebenen Flächen (also für den Einfallswinkel ψ und den Brechungswinkel ϱ) für die linearpolarisierten Komponenten, $\varsigma_{\parallel}$ und $\varsigma_{\perp}$ die Koeffizienten für Brechung an der Zwischenschicht darstellen (demnach für den Brechungswinkel i und den zugehörigen Einfallswinkel i_0 in Luft). Allgemein ist für $n = 1,5$ in Abhängigkeit vom Einfallswinkel in Luft:

Einfallswinkel in Luft	Durchgelassene Intensität bei zwei Brechungen für parallel zur Einfallsebene schwingendes Licht	senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht
0°	0,9216	0,9216
5°	0,9208	0,9224
10°	0,9183	0,9247
15°	0,9143	0,9287
20°	0,9080	0,9341
25°	0,8995	0,9413
30°	0,8877	0,9502
35°	0,8722	0,9602
40°	0,8516	0,9716
45°	0,8245	0,9831
50°	0,7885	0,9934
55°	0,7408	0,9996
60°	0,6780	0,9944
65°	0,5958	0,9742
70°	0,4906	0,9168
75°	0,3608	0,7978
80°	0,2129	0,5825
85°	0,0716	0,2555
90°	0	0

Unter Benutzung dieser Tabelle findet man dann die Intensitätsverbreitung in der Bildebene nach Formel (1) und (4) für die in Tabelle 3 gegebenen Grenzfälle unter der Voraussetzung, daß das Objekt eine gleichmäßig leuchtende unendlich entfernte Fläche ist. Der unter dem Winkel ψ_0 auf die Platte auffallende Strahl wird als Achse des Objektivs betrachtet und somit für die unter dem Winkel $\psi - \psi_0$ verlaufenden Strahlen der natürliche Helligkeitsabfall zum Objektiv zu berücksichtigen sein. Es ist für

$b = 10;\ a = 20;\ r = 100;\ n = 1{,}5.$

$\psi - \psi_0$	−20	−15	−10	−5	±0	+5	+10	+15	+20
				$c = 47{,}5$					
∥ Einfallsebene . .	0,366	0,314	0,220	0,079	0,059	0,078	0,208	0,295	0,312
⊥ Einfallsebene . .	0,693	0,699	0,596	0,294	0,252	0,272	0,661	0,800	0,732
Natürliches Licht . .	0,530	0,507	0,408	0,186	0,156	0,174	0,435	0,548	0,522
$J_\parallel : J_\perp$	0,53	0,45	0,37	0,27	0,23	0,29	0,31	0,37	0,42
				$c = 45$					
∥ Einfallsebene . .	0,436	0,418	0,379	0,325	0,312	0,296	0,336	0,352	0,334
⊥ Einfallsebene . .	0,721	0,787	0,812	0,794	0,804	0,804	0,851	0,843	0,759
Natürliches Licht . .	0,579	0,603	0,610	0,559	0,558	0,549	0,594	0,598	0,567
$J_\parallel : J_\perp$	0,61	0,53	0,48	0,41	0,39	0,37	0,39	0,42	0,44
				$c = 40$					
∥ Einfallsebene . .	0,518	0,539	0,539	0,522	0,507	0,476	0,451	0,418	0,361
⊥ Einfallsebene . .	0,733	0,824	0,895	0,939	0,963	0,957	0,929	0,854	0,757
Natürliches Licht . .	0,625	0,682	0,717	0,731	0,735	0,717	0,690	0,641	0,559
$J_\parallel : J_\perp$	0,71	0,66	0,61	0,56	0,53	0,50	0,49	0,49	0,48

Die Bezeichnung ‖ Einfallsebene deutet an, daß die erste Horizontalreihe jeder Tabelle für die Intensität des durchgelassenen Lichtes gilt, wenn das einfallende Licht parallel zur Einfallsebene schwingt, die zweite Zeile gilt für senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht und die dritte für natürliches Licht, während in der vierten Zeile das Verhältnis der beiden Komponenten bei Einfall natürlichen Lichtes gegeben ist. Entsprechend folgt für

$b = 20;\ a = 25;\ r = 100;\ n = 1,5.$

$\psi - \psi_0$	−20	−15	−10	−5	±0	+5	+10	+15	+20
				$c = 56,5.$					
Natürliches Licht . .	0,501	0,467	0,363	0,185	0,037	0,173	0,409	0,508	0,537
$J_\parallel : J_\perp$	0,52	0,44	0,37	0,28	0,19	0,25	0,34	0,38	0,43
				$c = 55.$					
Natürliches Licht . .	0,543	0,554	0,528	0,473	0,431	0,563	0,545	0,568	0,560
$J_\parallel : J_\perp$	0,57	0,51	0,45	0,40	0,37	0,41	0,40	0,43	0,46
				$c = 50.$					
Natürliches Licht . .	0,614	0,668	0,704	0,719	0,720	0,712	0,696	0,656	0,598
$J_\parallel : J_\perp$	0,70	0,65	0,61	0,58	0,55	0,53	0,53	0,53	0,53

Als Beispiel einer stärker unsymmetrischen Intensitätsverteilung sei noch die Intensitätsverteilung und das Verhältnis der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponenten gegeben für den Fall

$a = 10;\ b = 10;\ c_0 = 35,2;\ \psi_0 = 55^0.$

$\psi - \psi_0$	−20	−15	−10	−5	±0	+5	+10	+15	+20
Natürliches Licht . .	0,565	0,562	0,510	0,294	0,000	0,009	0,372	0,476	0,409
$J_\parallel : J_\perp$	0,55	0,46	0,38	0,28	—	0,13	0,25	0,29	0,32

Man sieht, daß bei Auffallen natürlichen Lichtes eine starke Schwächung der nahe der Achse des Objektives verlaufenden Strahlen stattfindet, derart, daß die ohne Vorsatzplatte vorhandene Abnahme der Helligkeit nach dem Rande des Bildfeldes zu in ihr Gegenteil verkehrt wird. Bei kleinen Neigungswinkeln der einfallenden Strahlen gegen die Achse der Platte ist eine wesentliche Unsymmetrie noch nicht zu bemerken, wohl aber läßt sich eine solche erzielen, wenn man die Forderung $\psi_1 + \psi_2 = 2\,\psi_0$ fallen läßt, was bei kleineren Bildfeldern unbedenklich geschehen kann.

Wichtig erscheint aber vor allem, daß die beiden Komponenten des einfallenden Lichtes eine ganz verschiedene Beeinflussung er-



fahren. Für die in Fig. 3 gegebenen Intensitätsverteilungen zeigt sich, daß das Verhältnis der beiden parallel und senkrecht zur Einfallenden schwingenden durchgelassenen Komponenten bei Annahme natürlichen Lichtes eine Möglichkeit gibt, die eine der Komponenten im Vergleich zu der anderen zu schwächen. Fällt also teilweise polarisiertes Licht, wie es bei Glanzlichtern vorliegt, auf die Platte auf, so läßt sich durch Drehung der Platte um die Achse des Objektivs diese als Analysator verwenden und ersetzt ein Nikolsches Prisma, demgegenüber sie den Vorzug einer aus-

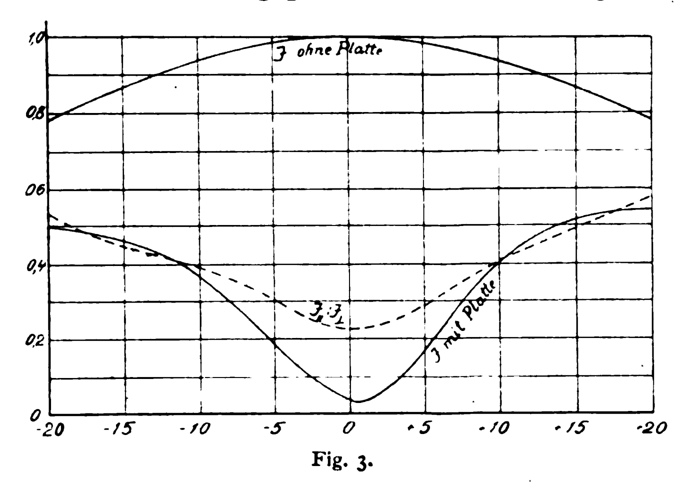


Fig. 3.

reichenden Öffnung einerseits und eines genügend großen Gesichtswinkels andererseits aufweist.

Es ist klar, daß die beschriebene Anordnung nicht allen Ansprüchen gerecht werden kann, und daß ihre Verwendung insofern schwierig ist, als bei ihrer Benutzung das Vorhandensein ausführlicher Tabellen erforderlich wird, die außer den bereits angegebenen Bestimmungsstücken noch als wesentlich den Blendendurchmesser enthalten müssen. Eine genauere Angabe der in Betracht kommenden Zahlen soll jedoch erst an anderer Stelle erfolgen.

Berlin, Photochem. Laborat. d. techn. Hochschule.
Berlin-Friedenau, Opt. Anstalt C. P. Goerz A.-G.

Eingegangen am 4. März 1922.

Über optische und photographische Analyse der Mondoberfläche.

Von

Bruno Seegert.

Das uns vom Monde zugestrahlte Licht ist reflektiertes Sonnenlicht. Deswegen zeigt es im Spektroskop dieselben Fraunhoferschen Linien wie unser Zentralgestirn. Die Tatsache, daß außer diesen und den bekannten atmosphärischen Linien im Mondspektrum keine neuen auftreten, zwingt neben der allerdings weit wichtigeren des Fehlens einer Strahlenbrechung am Mondrande (Fixsternbedeckungen) zu der Annahme, daß unser Trabant eine nennenswerte Atmosphäre heutzutage nicht mehr besitzt. Da ferner die mittlere Temperatur seiner Oberfläche sehr niedrig sein muß, kommt auch eine zusätzliche kontinuierliche Eigenstrahlung nicht in Frage. Die klassische Spektralanalyse kann unter diesen Umständen über die Zusammensetzung des Mondes bzw. seiner Oberfläche keine Auskunft geben, jedoch vermag dies bis zu einem gewissen Grade die Photometrie, insbesondere die Spektralphotometrie.

Wenn durch Beobachtung bei Vollmond die störenden Einflüsse der Bergschatten ausgeschaltet sind, zeigt, wie bekannt, die Mondoberfläche noch bedeutende Unterschiede in dem Reflexionsvermögen ihrer einzelnen Teile: dunklere, meist verhältnismäßig ebene Flächen der sogenannten „Mare“ grenzen an erheblich hellere gebirgige Partien. Aus photometrischen Messungen ergibt sich, daß die uns ständig zugewandte Seite des Mondes als Ganzes genommen ein absolutes Reflexionsvermögen oder eine Albedo nach Lommel-Seeliger (1) von 0,172 besitzt. Die vier äußersten Planeten vom Jupiter ab zeigen Albedowerte von 0,7 (Neptun) bis über 0,9 (Saturn), Zahlen, welche die zum Teil auch teleskopisch bestätigte Annahme nahelegen, daß dies starke Reflexionsvermögen hauptsächlich auf dicke, die eigentliche Oberfläche verdeckende Wolkenhüllen zurückzuführen ist. Ähnlich niedrige Albedo wie der Mond haben dagegen Merkur (0,114) und Mars (0,29). Zum Vergleich sei angeführt, daß Zoellner (2) die Albedo von frischgefallenem Schnee zu 0,783 und von weißem Papier zu 0,7 ermittelte; für weißes Steinsalz ergab sich 0,3, für weißen Sandstein, also ein sehr helles Gestein, 0,237, und für feuchte dunkle Ackererde wurde 0,079 gefunden. Im

Durchschnitt hat also die Mondoberfläche eine Albedo, welche in die Skala der Werte für auf der Erde vertretene Materialien gut hineinpaßt.

Verschiedene irdische Körper unterscheiden sich jedoch nicht nur durch ein mehr oder weniger hohes absolutes Reflexionsvermögen, sondern auch durch voneinander abweichende Färbung. Das absolute Reflexionsvermögen, die Albedo, als Funktion der Wellenlänge aufgetragen, wird eine bestimmte, für die betreffenden Körper mehr oder weniger charakteristische Kurve geben. Der Gang dieser Kurve wird nicht unwesentlich beeinflußt sein von der chemischen Zusammensetzung der Substanz. Für den Gang des Brechungsindex mit der Wellenlänge liegt bei durchsichtigen Körpern schon ein recht zahlreiches Beobachtungsmaterial vor, welches den Einfluß bestimmter Elemente klar erkennen läßt. Es braucht nur auf das sehr starke Ansteigen der Exponenten im brechbareren Teil bei denjenigen Körpern hingewiesen zu werden, welche Blei und Schwefel enthalten. Hätten wir keine anderen Methoden, die Natur der betreffenden dispergierenden Substanz festzulegen, so würde eine Bestimmung des Brechungsindizes für ein möglichst umfangreiches Spektralintervall ein brauchbares Verfahren sein. Die einzelnen Substanzen würden sich nicht nur durch die absoluten Größen der Exponenten, sondern auch durch den Gang der Werte mit der Wellenlänge voneinander unterscheiden.

Für die Charakterisierung der Dispersion einer Substanz besitzen wir in der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel:

$$n^2 = 1 + \sum \frac{m_\varkappa \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_\varkappa^2}$$

ein sehr geeignetes Hilfsmittel. Insbesondere werden die Wellenlängen $\lambda_\varkappa$ der einzelnen Resonanzgebiete, welche sich leicht für die dem sichtbaren Spektrum naheliegenden ultraroten und ultravioletten Gebiete berechnen lassen, durch das Vorhandensein bestimmter Elemente oder Elementgruppen maßgebend bestimmt. Um nun die Lage dieser charakteristischen Wellenlängen möglichst genau errechnen zu können, müssen für ein möglichst ausgedehntes Spektralintervall die Brechungsindizes bekannt sein. Wie wichtig diese Voraussetzung ist, geht aus Untersuchungen hervor, welche ich vor einer Reihe von Jahren über die Dispersion von Flüssigkeiten (5) angestellt habe. Bei ihnen wurde weniger Wert darauf gelegt, die Messungen der einzelnen Exponenten auf einen hohen Grad von Genauigkeit zu treiben, als darauf, das untersuchte

Spektralintervall möglichst weit auszudehnen. Dementsprechend sind z. B. die Werte im Ultrarot nur bis zur vierten, im Ultraviolett sogar nur bis zur dritten Dezimale bestimmt worden. Aus diesen Werten wurden die Konstanten der vereinfachten vierkonstantigen Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel:

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} - k\lambda^2$$

berechnet. Äthylnitrat konnte wegen seiner starken Ultraviolettabsorption nur bis zur Au-Linie $\lambda = 0{,}2428\,\mu$ untersucht werden. Aus den Exponenten für die Wellenlängen $\lambda = 0{,}243\,\mu$, $0{,}340\,\mu$, $0{,}589\,\mu$ und $2{,}327\,\mu$ ergaben sich die Formelkonstanten:

$$m = 1{,}627\,335 \qquad \lambda' = 0{,}1772\,\mu$$
$$m' = 0{,}265\,175 \qquad k = 0{,}00\,337.$$

Berücksichtigt man nur die Messungen im sichtbaren und ultraroten Gebiet ($\lambda = 0{,}434\,\mu$ bis $2{,}327\,\mu$), so ergeben sich dagegen:

$$m = 0{,}97201 \qquad \lambda' = 0{,}107\,\mu$$
$$m' = 0{,}915\,38 \qquad k = 0{,}002\,50,$$

also eine Verschiebung in der rechnerischen Lage der ultravioletten Eigenschwingung (oder -schwingungen) von $0{,}107\,\mu$ auf $0{,}177\,\mu$ bei Berücksichtigung der Ultraviolettmessungen. Die Verschiebungen in den anderen Konstanten sind ebenfalls sehr erheblich.

Eines der langwelligsten ultravioletten Resonanzgebiete besitzt der rhombische Schwefel. Aus den Messungen der Exponenten von A. Schrauf (6) berechne ich, da nur für die drei Wellenlängen $\lambda = 0{,}671\,\mu$, $0{,}589\,\mu$ und $0{,}535\,\mu$ Werte vorliegen, nach der dreikonstantigen Ketteler-Helmholtzschen Formel:

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}\,.$$

	λ'_x	λ'_y	λ'_z
$t = 8^0$ C	239,5 $\mu\mu$	240,9 $\mu\mu$	255,1 $\mu\mu$
20^0C	247,3	248,7	265,8
30^0C	227,3	230,3	271,2

Bemerkenswert ist übrigens das Fallen des Wertes für λ'_x mit steigender Temperatur, sein Steigen für λ'_z und die umkehrende Kurve für λ'_y. Diese Tatsache ist wohl auf das eigenartige thermische Verhalten des rhombischen Schwefels nach den drei Hauptachsen zurückzuführen. Die aus nur drei Wellenlängen berechneten λ'-Werte für Schwefel halte ich wegen der oben für Äthylnitrat

mitgeteilten Tatsache der Verschiebung sogar noch für zu klein und glaube, daß wegen der äußerst langwelligen Eigenschwingungen eine richtig orientierte Platte aus rhombischen Schwefel im Gebiete der Schumannstrahlen möglicherweise wieder durchlässig wird. Th. Lymann (7) hat dieses Material nicht untersucht.

Die Eigenschwingungen der ultraviolett durchlässigsten Körper liegen bei etwa 0,1 μ (Flußspat 95 $\mu\mu$, Sylvin 115 $\mu\mu$ und 161 $\mu\mu$, Steinsalz 111 $\mu\mu$ und 156 $\mu\mu$, Quarz 102 $\mu\mu$, Gase etwas unter 100 $\mu\mu$).

Der Zusammenhang zwischen den Brechungsexponenten, dem Absorptionsvermögen und der spiegelnden Reflexion eines dispergierenden Körpers ist dem Charakter nach aus der Dispersionstheorie (8) bekannt. Für Substanzen mit „normaler“ Dispersion bedingt eine Annäherung an das ultraviolette Resonanzgebiet vom sichtbaren Spektrum aus Zunahme der Absorption (auch der spiegelnden Reflexion) und des Brechungsexponenten. Die Absorption und ihre spektrale Verteilung ist nun aber von maßgebendem Einfluß auf die Oberflächenfarbe eines Körpers. Und ebenso wie der Gang der Dispersion zweier Körper die größte Differenzierung und damit für den einzelnen die schärfste Charakterisierung gerade im Ultraviolett zeigt, wird die Identifizierung der Körper aus der Oberflächen-„Farbe“, d. h. aus dem Absorptions- bzw. Reflexionsvermögen um so sicherer sein, je mehr die Messungen im sichtbaren Gebiet nach dem Ultraviolett ausgedehnt, je mehr möglichst enge Wellenlängengebiete gerade hier messend untersucht werden. Hier erhöht jeder noch so kleine Schritt weiter die Sicherheit der Identifizierung außerordentlich.

Für den Mond liegen sehr interessante Beobachtungen in dieser Richtung bereits vor. Wilsing und Scheiner (9) haben optisch an fünf Spektralgebieten zwischen 0,448 μ und 0,634 μ für zwei Stellen der Mondoberfläche die Albedowerte gemessen und sie mit den entsprechenden Zahlen für irdische Substanzen verglichen. Doch ist eine sichere Identifizierung nicht möglich, da nach meiner Ansicht das herangezogene Spektralgebiet zu eng ist und gerade das Ultraviolett ausschließt. R. W. Wood (10) hat mit einer Quarzlinse photographische Mondaufnahmen mit sichtbarem Licht und unter Vorschaltung eines Silberfilters bei 0,320 μ hergestellt. Aus der Vergleichung beider Aufnahmen zeigte sich, daß in der Nähe des Kraters Aristarch eine Stelle vorhanden ist, welche ultraviolettes Licht außerordentlich viel weniger reflektiert als sichtbares. A. Miethe

und B. Seegert (11) haben dann mit Hilfe Cassegrainscher Spiegelteleskope von 30 und 50 cm Öffnung Aufnahmen im Rot und Ultraviolett gemacht. Da sowohl der Haupt- wie der Fangspiegel mit Oberflächenversilberung versehen waren, welche das Gebiet bei 0,320 μ kaum reflektiert, mußte leider ein Nitrosodimethylanilinfilter benutzt werden, welches den untersuchten Spektralbezirk von 0,320 μ auf 0,350 μ verschob. Trotzdem zeigten Diapositive der beiden Aufnahmen, welche mit zwei Apparaten unter Vorschaltung komplementär gefärbter Filter übereinander projiziert wurden, zahlreiche zum Teil eng aneinanderstoßende Flächen, welche sich in ihrem Reflexionsvermögen im Rot und Ultraviolett stark unterscheiden, so daß sogar ein photomechanischer Zweifarbenlichtdruck hergestellt werden konnte. Durch die obengenannten photometrischen Untersuchungen von H. Rosenberg und P. Götz sind unsere rein qualitativen Feststellungen auch messend für 15 Punkte der Mondoberfläche bestätigt worden. Dabei beziehen sich die Messungen von Götz nur auf Aufnahmen, welche mit gewöhnlichen Platten ohne Filter hergestellt wurden und also einem Spektralgebiet bei etwa 0,450 μ entsprechen.

Dem Vordringen nach dem Ultraviolett ist bei der Aufnahme von Gestirnspektren allerdings eine sehr scharfe Grenze gesetzt. A. Miethe und E. Lehmann (12) fanden, daß das Sonnenspektrum (und damit auch das Mondspektrum) bei 0,291 μ plötzlich abbricht. Immerhin steht, wie ja die Aufnahmen von R. W. Wood durch Silberfilter zeigen, das Spektrum von 0,300 μ aufwärts zur Verfügung. A. Goldhammer (13) hat für eine ideale Substanz mit einer Resonanzschwingung von $\lambda = 0{,}1732\,\mu$, also einer mittleren Lage, unter der Annahme einer starken, mittleren und schwachen Dämpfung Kurven für die Brechungsexponenten und das Absorptions- (wie auch das Reflexions-)vermögen aus der Dispersionstheorie berechnet. Die sehr starke Verschiedenheit z. B. des Absorptionsvermögens tritt klar hervor. Welche Veränderungen bei wechselnder Lage von λ' auftreten können, ist leicht daraus zu folgern bzw. zu errechnen. Die Schwierigkeiten, welche sich der Bestimmung der Albedo einzelner Partien der Mondoberfläche gerade im Ultraviolett entgegenstellen, sind gewiß groß. Die wohl stark schwankende Extinktion des kurzwelligen Lichtes in der Erdatmosphäre, seine Zerstreuung in dieser und in der Apparatur werden groß sein, könnten aber wohl ermittelt und berücksichtigt werden. Sollte aber ein grundlegender Vorversuch, die Aufnahme des Mondes bei 0,320 μ

(Silberfilter) und bei 0,350 μ (Nitrosodimethylanilinfilter) nach der von Miethe und mir angegebenen Projektionsmethode noch auffällige Verschiedenheiten in dem Reflexionsvermögen einzelner Teile der Mondoberfläche zeigen, so dürfte die Aufgabe der Identifizierung mit irdischen Materialien mit größter Aussicht auf Erfolg wieder aufgenommen werden können. Das Problem, Glasspiegel mit einer Nickelschicht zu überziehen, scheint R. W. Wood (14) auf galvanischem Wege gelöst zuhaben. Unsere Versuche, die Silberschicht der Teleskopspiegel durch eine vermittels Kathodenzerstäubung niedergeschlagene Platinschicht zu ersetzen, scheiterte seinerzeit leider daran, daß die Spiegel an der Luft nicht haltbar waren.

Anmerkungen.

1) G. Müller, Die Photometrie der Gestirne, Leipzig 1897.

2) Fr. Zoellner, Photometrische Untersuchungen, Leipzig 1865.

3) F. W. Paul Götz, Photographische Photometrie der Mondoberfläche. Veröffentlichungen der Sternwarte Oesterburg zu Tübingen, Bd. I, 2, Karlsruhe 1919.

4) H. Rosenberg, Photometrische Messungen der Mondoberfläche usw., Astronom. Nachr. Nr. 5121, Bd. 214, Sept. 1921.

5) B. Seegert, Über die Dispersion ultraroter und ultravioletter Strahlen in einigen Flüssigkeiten. Inaug.-Diss., Berlin 1908. Messungswerte zum Teil Landolt-Börnstein. Physik-Chem. Tabellen 1912.

6) A. Schrauf, Die optischen Konstanten des prismatischen Schwefels. Groths Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie, **18.** 157. Leipzig 1891.

7) Th. Lymann, Phys. Rev. **16.** 257. 1903; Astrophys. Journ. **19.** 263. 1904; ebenda **23.** 181. 1906; Nature **76.** 222. 1907; Astrophys. Journ. **25.** 45. 1907; ebenda **27.** 87. 1908; ebenda **28.** 52. 1908.

8) Vgl. z. B. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes. Leipzig 1913.

9) J. Wilsing und J. Scheiner, Vergleichende spektralphotometrische Beobachtungen am Mond usw. Publ. Astrophys. Observat. Potsdam, Nr. 61, 1909.

10) R. W. Wood, Photography by Invisible Rays. The Photographic Journal. Vol. L, No. 10, London 1910.

11) A. Miethe und B. Seegert, Über qualitative Verschiedenheiten des von einzelnen Teilen der Mondoberfläche reflektierten Lichtes. Astronom. Nachr., Bd. 188, Nr. 4489, 4502, 4510, 1911.

12) A. Miethe und E. Lehmann, Über das ultraviolette Ende des Sonnenspektrums. Berl. Akad. Berichte VIII 268. 1909.

13) A. Goldhammer, s. o., 43—48.

14) R. W. Wood, Astrophys. Journ. **42.** 365. 1915. Referat, Centralzeitung für Optik und Mechanik **39.** Heft 29.

Charlottenburg, Photogr. Sternwarte des photochem. Laborat. der techn. Hochschule.

Eingegangen am 12. März 1922.



Sensibilisierung und Haltbarkeit.

Von

Erich Stenger.

Bei einer Untersuchung über die Haltbarkeit von Trockenplatten und die Ursachen der Haltbarkeitsminderung (1) standen mir

panchromatische Emulsionsplatten: 14 Sorten
„ Badeplatten: 10 „

zur Verfügung, deren Herstellungszeit 146—235 Monate (12 bis 19 Jahre) zurücklag. Es ist eine bekannte Tatsache, daß in Farbstofflösungen gebadete Trockenplatten eine bessere Farbenempfindlichkeit und eine wesentlich geringere Haltbarkeit besitzen, als panchromatische Platten, welchen bei der Emulsionsbereitung der Sensibilisator zugesetzt wurde. An sich sind farbenempfindliche Platten stets weniger haltbar als solche Schichten, bei welchen nur die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers ausgenutzt wird. Die Haltbarkeit im allgemeinen hängt ab von der Art der Plattenherstellung — ammoniakalisch hergestellte Emulsionen sind weniger haltbar als solche des sauren Siedeverfahrens —, von der Reinheit der verwendeten Materialien, hauptsächlich der Gelatine, und von der Plattenlagerung, einschließlich der Art der Verpackung.

Das Altern der Trockenplatten äußert sich am auffälligsten durch Schleierbildung; neben dem allgemeinen Schleier tritt Randschleier auf. Der allgemeine Schleier, dessen Anfänge meist schon bei der Plattenherstellung entstehen, besitzt als chemischer Schleier andere Eigenschaften (2) als das durch Lichtwirkung entstehende latente Bild. Der Randschleier beruht wohl nur in den seltenen Fällen ganz unzulänglicher Aufbewahrungsart auf einer Lichtwirkung, seine Entstehungsursache an den Plattengußrändern wurde im Wandern des Bromkaliums nach der Plattenmitte während der vom Plattenrande aus einsetzenden Schichttrocknung erkannt (3); dazu tritt ein stets an allen vier Plattenrändern, also auch an den Schnitträndern als Alterserscheinung auftretender Randschleier, dessen Entstehung ich auf die Einwirkung des Verpackungsmaterials zurückführe (Versuche zum experimentellen Nachweis sind im Gange). Der Verpackungsrandschleier überholt den Gußrandschleier bald und untergräbt die Lebensdauer der Trockenplatten in hohem Maße.

Im folgenden werden einige vorläufige Versuchsergebnisse geschildert. Die Versuchsplatten entstammen alten Beständen des photochemischen Laboratoriums der technischen Hochschule in Charlottenburg. Die Hersteller der Emulsionsplatten gaben auf Anfrage genaue Auskunft über die Herstellungszeit. Die einzelnen Proben wurden zur Gewinnung eines allgemeinen Überblicks im Graukeilsensitometer von Eder-Hecht (4) belichtet (Belichtung mittels Magnesiumplättchen von 2 mg Gewicht, Entfernung zwischen Sensitometer und Lichtquelle 3 m, Entwicklung 4 Minuten lang in Rodinal 5 : 100). Spektralaufnahmen wurden in früher geschilderter Anordnung (5) vorgenommen.

Panchromatische Emulsionsplatten.

In Tabelle 1 werden die Ergebnisse bezüglich der allgemeinen Brauchbarkeit der 14 untersuchten Plattensorten verglichen. Als gut brauchbar werden solche Platten bezeichnet, welche nur schmalen, die ausnutzbare Plattenfläche unbedeutend mindernden Randschleier, einen das übliche Maß nur wenig übersteigenden Allgemeinschleier und befriedigende Gradation aufweisen, also durch das Alter nicht gelitten haben. Ist der Allgemein- und Randschleier stärker, die Gradation weicher, ohne daß die Bildgebung in Frage gestellt wird, so sind solche Platten als bedingt brauchbar bezeichnet. Unbrauchbar sind Platten mit starkem Allgemein- und Randschleier, sowie mit Fehlern in der Emulsion.

Tabelle 1.

	Alter der Platten in Monaten													
	146	171	174	181	183	186	186	189	190	196	197	198	199	235
gut brauchbar	1		1	1	1		1	1	1					1
bedingt brauchbar						1								
unbrauchbar		1								1	1	1	1	

Von 14 Plattensorten, deren Herstellung 146—235 Monate (12—19 Jahre) zurückliegt, waren 8 = 57 Prozent gut brauchbar, 5 = 36 Prozent unbrauchbar. Dieses Ergebnis ist über Erwarten gut. Wenn auch alle Plattensorten Randschleier, meist mit deutlichem Verpackungsschleier gepaart, zeigten, so war doch der Allgemeinschleier auffallend gering. Was mehr Beachtung verdient als dieses immerhin von Zufälligkeiten abhängige Ergebnis, ist das Maß der Farbenempfindlichkeit dieser alten Emulsionen. Die All-

gemeinempfindlichkeit mißt durchschnittlich unter meinen Versuchsbedingungen 70° Eder-Hecht, die Gelbempfindlichkeit 70—30°. Die untersuchten Platten sind sicher zum größten Teil mit Äthylrot angefärbt, welches eine Plattenempfindlichkeit für Orangerot erzeugt, die etwa da langsam zu Ende geht, wo die spektrale Öffnung des Eder-Hecht-Rotfilters voll einsetzt, es ist also im Eder-Hecht-Sensitometer bei Magnesiumbelichtung keine Schwärzung hinter dem Rotfilter zu erwarten. Um einen Einblick zu erhalten, wie die durch Sensibilisierung erzeugte Farbenempfindlichkeit das vieljährige Lagern überdauert, habe ich Perchromoplatten (Perutz) aus dem Jahre 1906 verglichen und zwar eine damals gefertigte Spektralaufnahme und eine jetzt hergestellte auf einer auch heute als noch

Tabelle 2.

	Wellenlängen:									
	400	450	500	520	530	550	560	580	600	620
	Spektralaufnahme 1906									
Plattenschleier 0,55	0,71	1,43	0,78	0,97	1,09	0,91	0,86	0,91	0,81	0,17
	0,87	1,61	0,93	1,14	1,24	1,08	1,05	1,11	0,93	0,32
	0,97	1,87	1,21	1,40	1,49	1,37	1,24	1,40	1,16	0,40
	1,31	2,08	1,53	1,61	1,75	1,67	1,61	1,66	1,33	0,53
	1,71	2,32	1,87	1,95	2,02	1,87	1,80	1,83	1,71	0,72
	Spektralaufnahme 1922									
Plattenschleier 0,81	0,75	1,04	0,76	0,83	0,91	0,79	0,83	0,91	0,75	0,48
	0,79	1,17	0,82	0,88	0,95	0,89	0,91	0,98	0,82	0,55
	0,92	1,24	0,95	1,03	1,06	0,98	1,04	1,10	0,99	0,65
	1,10	1,34	1,05	1,08	1,13	1,07	1,13	1,24	1,14	0,80
	1,22	1,45	1,14	1,22	1,28	1,24	1,36	1,44	1,35	0,95

brauchbar befundenen Emulsion, unter möglichst gleichen Bedingungen (gleicher Spektrograph, Lichtquelle: der Faden einer Nernstprojektionslampe, Entwicklung Rodinal 1:15, vier Minuten lang). In Tabelle 2 gebe ich die in Martens Polarisationsphotometer bei Messung in diffusem Licht erhaltenen Schwärzungswerte, und zwar für je fünf Spektralaufnahmen, bei welchen die Sensibilisierungsschwärzungen nach Abzug des Schleiers ähnliche Größe haben. Die Sensibilisierungsmaxima liegen bei den Wellenlängen 530 und 580. Der Entwicklungsschleier ist in dem 16jährigen Lagern von 0,55 auf 0,81 gestiegen. Trägt man sich die gut verlaufenden Sensibilisierungskurven in einem Koordinatennetz auf, so ergibt sich, daß eine Änderung der Farbenempfindlichkeit zugunsten der Orangerotempfindlichkeit eingetreten ist. Während die bald nach Herstellung der Emulsion gefertigte Spektralaufnahme

neben einer überwiegenden Blauempfindlichkeit eine Orangeempfindlichkeit (Maximum 580) zeigt, die sich geringer darstellt als die Grüngelbempfindlichkeit (Maximum 530), erscheint die Empfindlichkeitskurve der lange gelagerten Emulsion (für die hier verwendete Lichtquelle) fast ausgeglichen: die Blauempfindlichkeit ist kaum mehr überwiegend, und die Orangerotempfindlichkeit übertrifft diejenige für grüngelbe Strahlen. Es ist auffällig, daß dieses Ergebnis übereinstimmt mit einer von A. Miethe früher gemachten Beobachtung, deren experimentelle Auswertung ich selbst ausführte (6). Es ergab sich, daß panchromatische Trockenplatten durch Wärme nachreifen und zwar zugunsten der Farbenempfindlichkeit, im besonderen zu derjenigen für orangerote Strahlen. Die Wärmewirkung mußte genau dosiert werden, um die Plattenverbesserung nicht durch Schleiererzeugung wertlos zu machen. Die gleiche, durch kurze Wärmezufuhr erzeugbare Veränderung tritt also beim langen Lagern panchromatischer Platten freiwillig ein.

Panchromatische Badeplatten.

Zu Zwecken der Sensibilisierung in Farbstofflösungen gebadete hochempfindliche Trockenplatten haben erfahrungsgemäß nur eine sehr geringe Haltbarkeit. Es standen mir 10 meist von mir selbst hergestellte Badeplatten aus den Jahren 1903—09 zur Verfügung (6 Isocol-, 3 Äthylrot-, 1 Pinachrombadepl.). Randschleier und allgemeiner Schleier hatten diese Schichten völlig unbrauchbar gemacht. Sämtliche Sensibilisierungen waren in ammoniakhaltigem Farbstoffbade vorgenommen worden; und da nach vielfachen Angaben Ammoniak die Haltbarkeit der Trockenplatten stets ungünstig beeinflußt, habe ich Haltbarkeitsvergleiche angestellt zwischen Sensibilisierungen ohne und mit Ammoniakzugabe. Um die Versuchsdauer abzukürzen, wurde die zur normalen Beobachtung notwendige Kopierungszeit dadurch ersetzt, daß die Versuchsplatten tagelang stark erwärmt wurden, auf diese Weise wurden die bei der Lagerung langsam eintretenden Veränderungen schnell erzeugt. In weiteren Vergleichsversuchen wurde erprobt, ob an Stelle des Ammoniaks ein anderer Zusatz zum Farbstoffbad die Lebensdauer der Badeplatten zu erhöhen vermag.

Ammoniak im Sensibilisierungsbade hat die Aufgabe, zufällig vorhandene Säurespuren zu neutralisieren (wozu 1—2 Tropfen auf 100 ccm Lösung genügen); Ammoniak soll außerdem als schwaches Bromsilberlösungsmittel die Oberfläche der Bromsilberkörner auf-

nahmefähig für den Farbstoff machen (wozu größere Ammoniakmengen — 1—2 ccm auf 100 ccm Lösung — notwendig sind). Nach den Versuchen von König (7) und Hübl (8) verbessern solche Ammoniakmengen die Sensibilisierung nicht, beeinträchtigen jedoch die Haltbarkeit. Es wurde mehrfach versucht, dem Sensibilisierungsbad ein anderes, weniger schädliches Alkali zuzusetzen (siehe auch die Anm. 13). Eine mit etwa 1 $^0/_0$ Pottasche versetzte Pinachromlösung gab etwas größere Empfindlichkeit für Rot als eine rein wäßrige Lösung (9). Hübl schlägt vor, der Badeflüssigkeit etwas Boraxlösung (1 ccm einproz. Lös. auf 100 ccm Bad) zuzusetzen, um etwa vorhandene Säurespuren zu neutralisieren und die gefärbte Schicht auch gegen die spätere Einwirkung sauer reagierender Agentien (z. B. aus dem Packpapier) zu schützen (8). Namias soll versucht haben, dem Sensibilisierungsbade 1—2 g Borsäure (10) je Liter zuzusetzen, um die Schleierbildung zu vermeiden; die Farbenempfindlichkeit soll nicht geschädigt werden, die Allgemeinempfindlichkeit etwas leiden.

Ammoniumbromid, vielfach bei der Herstellung von Gelatineemulsionen verwendet, gilt als einfachstes und unschädlichstes Mittel, Emulsionsschleier zu vermeiden oder zu zerstören; haltbare Tropenemulsionen ließ Eder herstellen durch Zugabe von 10—20 ccm Bromammoniumlösung auf 1 Liter schleierlos arbeitender Emulsion (11). Selbst beträchtliche Bromammoniummengen entfärben Äthylrotbäder nicht. Ich habe Sensibilisierungsvergleiche angestellt in Äthylrotbädern ohne und mit Ammoniakzusatz, ferner mit Zusatz wachsender Mengen von Bromammonium und (wie schon vorher erwähnt) unter Verkürzung der Lagerungszeit durch Wärmezufuhr. Die einzelnen Angaben sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Versuchsanordnung. Hochempfindliche Agfaplatten (Emuls. Nr. 7579, November 1921) wurden je 3 Minuten lang im Dunkeln sensibilisiert und ohne zu waschen im Trockenschrank in kaltem Luftstrom getrocknet. In einem lichtdichten Brutschrank (Wassermantel) wurden die Platten eine bestimmte Stundenzahl auf 55 bis 60° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden sie im Eder-Hecht-Sensitometer belichtet (2 mg Magnesiumband, 3 m Entfernung) und in 20 prozentiger Rodinallösung 4 Minuten lang entwickelt.

Die nicht sensibilisierte Agfaplatte (Spalte 1) hat die starke Wärmezufuhr bis zu 5 Tagen gut überstanden, der Schleier ist unbeträchtlich gewachsen, die Allgemeinempfindlichkeit nur unmerklich gesunken. Die Sensibilisierung in einem Äthylrotalkoholwasser-

Tabelle 3.

Versuchsbedingungen	1			2			3			4			5			6			7		
Sensibilisierungs-Bad: Äthylrot 1 : 1000 Alkoh.	—			2 ccm			2 ccm			2 ccm			2 ccm			2 ccm			2 ccm		
Äthylalkohol	—			33 „			33 „			33 „			33 „			33 „			33 „		
dest. Wasser	—			66 „			66 „			66 „			66 „			66 „			66 „		
Ammoniak konz.	—			—			20 Tropfen			—			—			—			—		
Ammoniumbromid 1 : 100 Wass.	—			—			—			1 „			3 „			6 „			12 „		
	S	*a*	*G*	*S*	*a*	*G*	*S*	*a*	*G*	*S*	*a*	*G*	*S*	*a*	*G*	*S*	*a*	*G*	*S*	*a*	*G*
Kalt gelagert	0,13	76	—	0,17	80	60	0,37	80	68	0,24	80	60	0,21	75	55	0,11	75	50	0,08	72	45
bei 55-60° C Wärme gelagert 24 Stunden	0,21	72	—	0,30	70	50	**0,62**	55	40	0,31	72	60	0,28	72	55	—	—	—	—	—	—
71 „	0,21	72	—	0,65	45	25	**0,96**	30	0	0,65	60	55	0,43	66	55	—	—	—	—	—	—
116 „	0,23	70	—	0,93	35	0	**1,33**	25	0	0.83	50	40	0.54	50	35	**0,40**	50	30	**0,24**	50	30

S = Allgemeiner Schleier, gemessen in Martens Polarisationsphotometer.
a = Allgemeine Empfindlichkeit.
G = Empfindlichkeit hinter Gelbfilter (Eder-Hecht-Grade).

bade ohne Zusätze (Spalte 2) ließ Schleier und Allgemeinempfindlichkeit etwas ansteigen, gab der Platte beträchtliche Farbenempfindlichkeit (diese wurde in vorliegender Versuchsreihe stets hinter dem Eder-Hecht-Gelbfilter bestimmt aus vorher erwähnten Gründen) und nahm ihr die Haltbarkeit; durch Wärmezufuhr steigt der Schleier ansehnlich, in gleichem Maße sinkt die Allgemeinempfindlichkeit, und nach 5 Tagen ist die Farbenempfindlichkeit verschwunden. Das gleiche Bild zeigt die mit Ammoniakzusatz sensibilisierte Platte (Spalte 3); der Schleier der frisch sensibilisierten Platte übertrifft denjenigen aller Parallelversuche; die Farbenempfindlichkeit erreicht durch den Ammoniakzusatz das höchste beobachtete Maß, der Schleier wächst jäh durch die Erwärmung und macht die Platte schon nach 3 Tagen unbrauchbar, die Allgemeinempfindlichkeit nimmt stark ab und die Farbenempfindlichkeit ist nach 3 Tagen vernichtet.

Die folgenden Versuche (Spalte 4—7) sind Sensibilisierungen mit wachsender Ammoniumbromidzugabe, welche in gleichem Sinne den Allgemeinschleier herunterdrückt, ohne die Allgemeinempfindlichkeit bemerkenswert zu vermindern. Mit zunehmendem Bromidgehalt sinkt jedoch die Farbenempfindlichkeit beträchtlich (von 60, wie bei reiner Äthylrotsensibilisierung auf 45 Eder-Hecht-Grade). Wärmelagerung läßt bei geringem Ammoniumbromidgehalt (Spalte 4) den Schleier beträchtlich steigen (jedoch nicht so stark wie bei der

reinen Äthylrotsensibilisierung), die Allgemein- und Farbenempfindlichkeit nehmen in gleichem Maße ab. Höherer Gehalt an Ammoniumbromid hält den Schleier auch bei starker Wärmezufuhr vollkommen zurück (Spalte 7 = 0,24 wie bei der nicht sensibilisierten Platte), die Allgemeinempfindlichkeit wird weniger geschwächt als in den anderen Sensibilisierungsversuchen, die Farbenempfindlichkeit, die ursprünglich in geringem Maße vorhanden ist, hält der Wärmelagerung viel besser stand als es die reine Äthylrotsensibilisierung zu erreichen vermag.

Die Farbenempfindlichkeit ist bei Ammoniakzusatz die beste, gleichzeitig die Haltbarkeit die geringste; die Haltbarkeit wird durch Ammoniumbromidzusatz in hohem Grade gesteigert, die Farbenempfindlichkeit allerdings herabgedrückt, aber in dem vorhandenen Maße gut haltbar gemacht. — In welcher Art eine Abnahme der Farbenempfindlichkeit eintritt, wurde durch Spektralaufnahmen festgelegt. Zwei Agfaplatten wurden nach den Vorschriften der Spalten 2 und 6 der Tabelle 3 sensibilisiert, mittels eines Nernstfadens belichtet, in Rodinal 5:100 vier Minuten lang entwickelt und in Martens Polarisationsphotometer ausgemessen; beide Platten waren völlig gleich behandelt, so daß die auftretenden Schwärzungsunterschiede auf den Gehalt an Ammoniumbromid zurückzuführen sind. Tabelle 4 enthält die Messungsergebnisse, die deutlich zeigen, daß bei gleicher Blauempfindlichkeit die Farbenempfindlichkeit durch den Ammoniumbromidzusatz in geringem Maße gemindert ist. Dieses Ergebnis befindet sich in guter Übereinstimmung mit Lüppo-Cramers Versuchen (12) zur Klärung der Frage, warum in der Emulsion gefärbte Platten eine geringere Farbenempfindlichkeit besitzen als Badeplatten. Wollen wir letzteren eine bessere Haltbarkeit geben, so geht dies auf Kosten der Farbenempfindlich-

Tabelle 4.

Sensibilisierung	Schleier	Belichtungszeit in Sek.	Schwärzungen bei der Wellenlänge									
			400	450	500	520	530	550	560	580	600	620
Äthylrot	0,30	30	0,89	1,04	0,78	0,81	0,88	0,83	0,86	0,93	0,69	0,54
		45	1,05	1,04	0,86	0,92	0,97	0,93	0,94	1,03	0,92	0,67
		60	1,12	1,19	0,90	0,96	1,03	1,00	1,02	1,08	1,02	0,76
Äthylrot u. Bromammonium	0,28	30	0,85	1,08	0,69	0,62	0,70	0,59	0,59	0,72	0,51	0,40
		45	1,01	1,20	0,76	0,72	0,77	0,71	0,69	0,85	0,69	0,48
		60	1,10	1,24	0,83	0,86	0,91	0,85	0,82	0,97	0,79	0,54

keit, die haltbare Badeplatte nähert sich in ihren Eigenschaften der in der Emulsion gefärbten Platte. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, ob nicht Zusätze zum Sensibilisierungsbade gefunden werden können, die einerseits die Anfärbung steigern wie Ammoniakzusatz, andererseits auch der Badeplatte eine bessere Haltbarkeit zu geben vermögen. Lösliche Bromsalze, vor allem Ammoniumbromid (13), begünstigen die Haltbarkeit auf Kosten der Farbenempfindlichkeit.

Anmerkungen.

1) Es wurden 94 Plattensorten untersucht, deren älteste vor 25 Jahren hergestellt war; ausführlicher Bericht in der „Photographischen Industrie" 1922.

2) Lüppo-Cramer, Photogr. Korrespondenz **1902**, S. 634; **1903**, S. 175.

3) Homolka, Photogr. Korrespondenz **1905**, S. 550.

4) Photogr. Korrespondenz **1919**, S. 244.

5) Stenger, Zeitschr. f. Reproduktionstechnik **1906**, S. 38.

6) Über das Nachreifen panchromatischer Platten, Eders Jahrbuch **1911**, S. 50, s. a. Photogr. Rundschau **1911**, S. 114.

7) Photogr. Korrespondenz **1905**, S. 399.

8) Photogr. Chronik **1920**, S. 43.

9) E. König, Photogr. Korrespondenz **1905**, S. 405. Er versuchte auch Ammonuimchlorid, Ammoniumsulfat, Natriumchlorid, Natriumsulfat als Ammoniakersatz.

10) Photogr. Korrespondenz **1920**, S. 113 nach Il progresso fotografico, **1916**, Nr. 2. Vermutlich durch Übersetzungsfehler Borsäure statt Borax; denn Borsäure entfärbt Isozyaninlösungen.

11) Eders Handbuch, Band III, **1903**, S. 90, 133, 395, 446 u. a. O.

12) Photogr. Industrie **1916**, S. 79 und 111. (Zusatz von Pottasche, Natriumsulfit oder Rhodankalium als Ammoniakersatz.)

13) Eder bespricht ausführlich die Wirkung geringer Bromkaliummengen als schleiervermindernd unter Schwächung der Farbenempfindlichkeit. (Eder u. Valenta, Photochemie und Spektralanalyse **III**, S. 48.)

Charlottenburg, Photochemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Eingegangen am 18. März 1922.

Das Absorptionsspektrum von Didymgläsern bei verschiedenartiger Zusammensetzung des Grundglases.

Von

F. Weidert.

Mit 3 Tafeln.

Die seltenen Erden sind seit den Arbeiten Bunsens[1]) das klassische Untersuchungsobjekt zum Studium der Veränderungen, welche an Absorptionsbanden infolge von physikalischen oder chemischen Einflüssen vor sich gehen, da ihre schmalen, zum Teil linienartigen Absorptionsstreifen genaueren Messungen hervorragend zugänglich sind. So viele Untersuchungen auf diesem Gebiete aber auch schon vorliegen (insbesondere an flüssigen Lösungen), so wenig ist bis jetzt über die festen Lösungen der seltenen Erden in Gläsern bekannt. Einige spärliche Mitteilungen über das Spektrum von Didymglas findet man bei Soret,[2]) Lommel,[3]) Rizzo,[4]) Dimmer[5]) und Elias,[6]) jedoch sind nirgends Angaben über die Zusammensetzung oder die optischen Daten des untersuchten Glases gemacht, und, außer bei Soret und Elias, nicht einmal dessen Herkunft genannt.

Im Jahre 1918 ließ ich nun eine Reihe von verschieden zusammengesetzten Didymgläsern in verhältnismäßig großer Menge schmelzen (je nach der Dichte der einzelnen Gläser Mengen von 50—75 kg), um genügend große und homogene Stücke für exaktere Untersuchungen zu erhalten. Obwohl diese Schmelzversuche damals zunächst rein praktischen Zwecken dienen sollten, und infolge des traurigen Kriegsendes vorzeitig abgebrochen werden mußten, haben sie doch immerhin so vielartiges Versuchsmaterial geliefert, daß es mir möglich war, wenigstens schon in großen Zügen die Veränderungen zu untersuchen, welchen das Absorptionsspektrum des Didyms als feste Lösung in Gläsern gegenüber dem von wäßrigen Lösungen unterworfen ist, und welchen Einfluß die verschiedenartige Zusammensetzung des Grundglases darauf ausübt.

[1]) R. Bunsen, Pogg. Ann. **128.** 100—108. 1866.
[2]) J. L. Soret, Arch. d. Sciences phys. et nat. (III. Per.) **4.** 284. 1880.
[3]) E. Lommel, Wied. Ann. d. Phys. **24.** 288. 1885.
[4]) G. B. Rizzo, Atti di Torino. **26.** 635. 1891.
[5]) G. Dimmer, Ber. d. Wien. Akad. **106.** 1101. 1897.
[6]) G. J. Elias, Ann. d. Phys. (4) **35.** 330. 1911.

Plan der Untersuchung.

Da das Absorptionsspektrum des Didyms neben sehr kräftigen Absorptionsbanden auch sehr zarte kaum sichtbare aufweist, mußten die Spektrogramme an Versuchsstücken abgestufter Schichtdicke und mit abgestuften Expositionszeiten aufgenommen werden. In einem einzigen Spektrogramm alle Feinheiten, sowohl in den Lichtern wie in den Schatten gleichzeitig darzustellen, erwies sich als unmöglich. Zum Vergleich wurden Nitratlösungen gleicher Konzentration herangezogen und um Neodym-, Praseodym- und Samariumbanden trennen zu können, wurden außer Didymnitrat auch die Nitratlösungen der einzelnen reinen Oxyde aufgenommen. Und schließlich mußte trotz der Seltenheit des Materials wenigstens noch e i n reines Neodymvergleichsglas hergestellt werden, damit auch in den Gläsern Neodym- und Praseodymbanden sicher unterschieden werden konnten.

Zusammensetzung des zu den Schmelzen verwandten Didymnitrats.

Das Didym wurde in Form des kristallwasserhaltigen Nitrats in die Schmelzen eingeführt. Infolge des hohen Preises wurde ein Präparat von solcher Reinheit verwandt, wie sie sich für den damals vorliegenden Zweck als ausreichend erwies.

Eine vorläufige Analyse dieses Didymnitrates übernahm in außerordentlich entgegenkommender Weise Herr R. J. Meyer.

Er fand einen Gesamtgehalt an Oxyden von 38,2 %, welcher sich mit den im chemischen Laboratorium der Sendlinger Optischen Glaswerke in Zehlendorf an Proben aus anderen Flaschen gefundenen Werten vollkommen deckt. Nach Mitteilung der spektroskopischen Neodym- und Praseodymbestimmung fährt er fort: „Von anderen ‚bunten‘ Ceriterden ist Samarium spektroskopisch noch nachweisbar, doch können nur geringe Mengen davon zugegen sein. Der Umstand, daß das sehr charakteristische Absorptionsspektrum des Erbiums völlig fehlt — die intensive Linie im Rot ist auch bei stark konzentrierter Lösung nicht andeutungsweise vorhanden —, läßt mit einiger Sicherheit auf die Abwesenheit der gesamten Gruppe der Yttererden schließen. Der Cergehalt des Präparates wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat zu 20,2 % gefunden. Der Rest besteht aus Lanthannitrat.“

Den Gehalt an Samarium, welches damals ohne Interesse war, da es im optisch hellen Teil des Spektrums keine intensiven Ab-

sorptionstreifen hat, habe ich später für die vorliegende Untersuchung durch spektrographischen Vergleich [1]) der Bande 401 $\mu\mu$ mit der später zu besprechenden Vergleichslösung zu 6,9% Sm_2O_3 (bezogen auf das Oxydgemisch) bestimmt. Gleichzeitig habe ich auf gleiche Weise auch das Neodym und Praseodym unter Benutzung der Banden 481,3 $\mu\mu$ bzw. 520,4 $\mu\mu$ nochmals bestimmt, wobei sich Gehalte von 22,0% bzw. 12,5% ergaben.

Hiernach hat also der Glührückstand des benutzten Didymnitrats folgende Zusammensetzung:

Nd_2O_3	22,0%
Pr_2O_3	12,5 „
Sm_2O_3	6,9 „
Ce_2O_3	20,2 „
La_2O_3	38,4 „
	100 %

Die untersuchten Gläser.

Die sämtlichen 8 Didymglasschmelzen wurden nach meinen Angaben von Herrn R. Rücker in dem Versuchsschmelzofen der Sendlinger Optischen Glaswerke in Häfen von etwa 20 Liter Nutzinhalt in Mengen von je 50—75 kg erschmolzen, nur das reine Neodymglas L 1035 in einer Gesamtmenge von 0,15 kg in einem kleinen Chamottetiegel von Herrn F. Eckert. Das zu dieser kleinen Schmelze verwandte Neodymnitrat wurde von der Firma Knöfler in Berlin bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Durch eine Reihe von Spektralaufnahmen mit verschiedenen Konzentrationen und Belichtungszeiten konnte ich feststellen, daß es keine auf diese Weise nachweisbaren fremden Beimengungen enthielt.

Die Zusammensetzung dieses Vergleichsglases L 1035 habe ich analog der Schmelze V 82 gewählt, weil diese die schärfsten Absorptionsstreifen ergab. Nur ist die Konzentration an Nd_2O_3 bei L 1035 größer als bei den Didymgläsern genommen, nämlich 0,75% Nd_2O_3, um eine geringere Glasmenge einschmelzen zu können. Bei den großen Schmelzen dagegen betrugen die Konzentrationen in Gewichtsprozenten durchweg 0,55% Nd_2O_3, 0,31% Pr_2O_3 und 0,17% Sm_2O_3.

[1]) Die Photometrierung der Spektralaufnahmen vermittelst des Hartmannschen Mikrophotometers wurde im physikalischen Laboratorium der Optischen Anstalt Goerz durch Herrn H. Schulz ausgeführt.

Ich gebe in nachstehender Tabelle 1 die abgerundete Zusammensetzung der Gläser, umgerechnet auf die Anzahl Moleküle, welche von den einzelnen Komponenten auf 1 Molekül Nd_2O_3 entfallen.

Tabelle 1.

Schmelze	SiO_2	B_2O_3	As_2O_5	PbO	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Pr_2O_3	Sm_2O_3
V 60	640	30	0,8			125	120		1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 79	760		1,3			30	120		1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 80	660	90	1,3			30	120		1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 82	560		1,3	80			80		1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 83	700	130	1,3		15			100	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 84	450	90	1,3	80			80		1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 87	400		1,3	140			45		1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
V 100	390	260	1,3		110			100	1,8	0,9	1,0	0,6	0,3
L 1035	420		1,0	60			60				1,0		

Die optischen Daten und die Dichten dieser Gläser enthält Tabelle 2. Von L 1035 konnte wegen der geringen Glasmenge neben den erforderlichen Platten für die Absorptionsversuche kein Meßprisma mehr angefertigt werden; seine optischen Eigenschaften können aber von denen des analog zusammengesetzten V 82 nur wenig verschieden sein.

Tabelle 2.

Schmelz-Nr.	n_D	$n_F - n_C$	$= \nu \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$	$\vartheta = \frac{n_{G'} - n_F}{n_F - n_C}$	d_{18^0}
V 60	1,5321	0,00884	60,2	0,5663	2,56
V 79	1,4996	0,00810	61,7	0,5661	2,43
V 80	1,5197	0,00811	64,1	0,5608	2,51
V 82	1,5644	0,01287	43,9	0,5951	3,08
V 83	1,5044	0,00786	64,2	0,5541	2,43
V 84	1,5819	0,01291	45,1	9,5925	3,17
V 87	1,6601	0,01972	33,5	0,6153	3,95
V 100	1,4988	0,00820	60,9	0,5579	2,31
L 1035					3,06

Da, wie erwähnt, alle diese Gläser die gleiche Gewichtskonzentration an seltenen Erden besaßen, mußte die Dicke der zu untersuchenden Platten, um gleichwertige Spektra zu erhalten, umgekehrt proportional der Dichte der einzelnen Gläser genommen werden. Als normal wurde hierbei ein Glas von der Dichte 2,50 gewählt. Die zu untersuchenden Platten erhielten dementsprechend solche

Dicken, daß ihre durchstrahlten Schichten ebensoviel Oxyd enthielten, wie Platten aus einem Glase gleicher Gewichtskonzentration und der Dichte 2,50 von 10, 20, 40 und 80 mm Dicke enthalten würden. Die Volumenkonzentration eines solchen betrüge 1,37 g Nd_2O_3, 0,76 g Pr_2O_3 und 0,42 g Sm_2O_3 in 100 ccm. Die so definierten Dicken der Versuchsplatten seien im folgenden als Äquivalentdicken bezeichnet.

Die Vergleichslösungen.

Zum Vergleich der Absorptionsspektra der Gläser mit denen der wäßrigen Lösungen wurden Lösungen der Nitrate herangezogen und zwar nicht nur des zu den Schmelzen verwandten Didymnitrats, sondern auch der reinen Komponenten desselben. Die Konzentration dieser Lösungen wurde so gewählt, daß sie in 100 ccm ebensoviel der betreffenden Oxyde enthielten, wie ein den Schmelzen äquivalentes Glas von der Dichte 2,50, nämlich 1,37 g Nd_2O_3 bzw. 0,76 g Pr_2O_3 bzw. 0,42 g Sm_2O_3 in 100 ccm.

Bei Samarium wurde jedoch außer der den Gläsern äquivalenten Lösung auch noch eine solche von 5,0 g Sm_2O_3 in 100 cm Lösung in 80 mm Schichtdicke mit 60 s Belichtungsdauer aufgenommen (Tafel III, Spektrum 26), weil die Absorptionsbanden des Samariums im sichtbaren Gebiet nur sehr schwach sind, und von vornherein nicht vorauszusehen war, ob nicht etwa eine bei der wäßrigen Lösung wenig sichtbare Bande im Glas stärker hervortreten würde.

Die Neodymvergleichslösung wurde mir von Herrn R. J. Meyer in zuvorkommendster Weise durch Lösen einer gewogenen Menge eines aus seinen eigenen Beständen entnommenen sehr reinen Neodymoxyds in Salpetersäure hergestellt; die Praseodym- und Samariumlösungen auf die gleiche Weise im chemischen Laboratorium der Sendlinger Optischen Glaswerke durch Herrn R. Swinne aus einem von der Firma Knöfler freundlichst überlassenen Praseodymnitrat bzw. Samariumoxyd, wobei das Praseodymnitrat zwecks genauerer Wägung zunächst in Oxyd übergeführt wurde.

Wie die Absorptionsspektra zeigen, sind in keinem dieser drei Präparate fremde Beimengungen zu erkennen.

Versuchsanordnung und Versuche.

Der zu den Aufnahmen benutzte Spektrograph war mit einem Thorpschen Geradsichtgitter (Gitterabzug auf Prisma von 25 mm freier Öffnung) ausgestattet. Als Kollimatorobjektiv diente ein für die Linien *C* und *G'* achromatisiertes verkittetes Fernrohrobjektiv

von 250 mm Brennweite, als Kameraobjektiv ein Goerzsches Projektionsaxiar von 300 mm Brennweite und 48 mm freier Öffnung. Die Spaltbreite betrug bei sämtlichen Aufnahmen 0,04 mm.

Da es mir darauf ankam, das ganze sichtbare Gebiet lückenlos darzustellen, verwandte ich als Aufnahmematerial Pinachromviolett-Pinaverdol-Badeplatten, gebadet nach der Vorschrift der Höchster Farbwerke in alkoholisch-wäßriger Lösung. Wenn dieses Farbstoffgemisch auch nicht so weit ins Rot sensibilisiert, wie z. B. Pinachromblau oder Dicyanin, so hat es doch den außerordentlichen Vorteil, durch das ganze Spektrum hindurch bis etwa zur Wellenlänge 680 $\mu\mu$ ein fast vollkommen gleichmäßig geschwärztes Band zu liefern, während bei längerer Belichtung die Sensibilisierung mit abfallender Intensität bis in die Gegend von 720 $\mu\mu$ reicht. Zudem liefert es sehr saubere, klare und genügend haltbare Platten von guter Empfindlichkeit. Um das zumal bei Gitterspektren unvermeidliche Maximum der Wirkung im Blau zu dämpfen, wurde eine äußerst schwache Aurantialösung als Filter in den Strahlengang eingeschaltet.

Zur Unschädlichmachung des ultravioletten Spektrums zweiter Ordnung diente ein 20 mm dickes Filterglas der Schmelze V 89 der Sendlinger Optischen Glaswerke; während dieses Glas für das Auge praktisch weiß mit einem schwachen Stich ins Gelbliche erscheint, absorbiert es bei genannter Dicke das Ultraviolett bis 380 $\mu\mu$ vollkommen, und läßt erst von 385 $\mu\mu$ an in erheblicherem Maße durch.

Die Lichtquelle für die Absorptionsspektra war eine Spiraldrahtglühlampe von 6 Volt und 2,6 Amp., deren Faden auf den Spalt projiziert wurde, wobei durch eine zusätzliche negative Zylinderlinse die Struktur der Spirale unschädlich gemacht wurde, ohne die Breite ihres Bildes zu vergrößern.

Jedes der oben genannten Versuchsstücke von 10, 20, 40 und 80 mm Äquivalentdicke, ebenso wie die Vergleichslösungen von Didym-, Neodym-, Praseodym- und Samariumnitrat in den gleichen Schichtdicken, wurde mit 20, 60 und 180 Sekunden Belichtungsdauer aufgenommen, und zwar derart, daß sämtliche Aufnahmen für gleiche Äquivalentdicke und von gleicher Belichtungsdauer jedesmal auf ein und dieselbe Platte kamen.

Als Vergleichsspektrum diente das Funkenspektrum von Kadmium mit vorgeschalteter Selbstinduktion. Auf Grund der Ausmessung desselben an mehreren über sämtliche Versuche verteilten

Platten wurde die Wellenlängenskala berechnet, diese in fünffachem Maßstabe aufgezeichnet und danach wieder ein Negativ in dem genauen Maßstab der Spektralaufnahmen angefertigt. Die Kopien der Absorptionsspektren mit ihren Vergleichsspektren wurden dann soweit beschnitten, daß nur ein ganz schmaler Streifen dieses letzteren stehen blieb, auf Karton aufgezogen, und je eine Kopie der Wellenlängenskala anstoßend darunter geklebt. Hierbei dienten zwei auf der Skala bei 441,3 und 643,8 $\mu\mu$ eingezeichnete Punkte zur Orientierung und als Kontrolle dafür, daß sich die Kopien von Spektrum und Skala in den Bädern und beim Aufziehen nicht etwa ungleich verändert hatten.

Resultate.

Von der großen Zahl der aufgenommenen Spektra sind auf Tafel I und II zwei charakteristische Gruppen wiedergegeben, und zwar enthält Tafel I die Absorptionsspektra für 80 mm Äquivalentdicke bei 180 s Belichtungsdauer zur Darstellung der schwächeren Absorptionsbanden und Tafel II die für 10 mm Äquivalentdicke bei 60 s Belichtungsdauer zur Darstellung der intensiveren Banden.

Die Samariumvergleichslösung ist nur für 80 mm Schichtdicke bei 180 s Belichtungsdauer (Tafel I, Sp. 4) wiedergegeben, da in den Gläsern bei 10 mm Dicke infolge des geringen Samariumgehaltes selbst die intensiven Banden bei 401 $\mu\mu$ nur gerade eben noch sichtbar sind. Andererseits ist auf Tafel III, Sp. 26 das Absorptionsspektrum der oben erwähnten stärkeren Samariumlösung von 5,0 g Sm_2O_3 in 100 ccm Lösung dargestellt.

Beim Vergleich der Spektra der Gläser mit denen der wäßrigen Nitratlösungen erkennt man zunächst, daß die Banden in den Gläsern, wie bei einem amorphen festen Körper auch theoretisch zu erwarten, ganz allgemein breiter und unschärfer sind, als in den Lösungen, während die festen Kristalle der Salze der seltenen Erden gerade schärfere Absorptionsstreifen zeigen.[1])

Vor allem fällt aber auf, daß man zwei Gruppen von Absorptionsbanden mit gänzlich verschiedenem Verhalten unterscheiden muß, nämlich einmal solche, die ihren Charakter und ihren Ort annähernd beibehalten, und zweitens solche, die eine starke Auflösung bzw. starke Verschiebung einzelner ihrer Komponenten

[1]) J. Bahr und R. Bunsen, Lieb. Ann. d. Chem. **137**. 18. 1866. — G. Dimmer, Ber. d. Wiener Akad. **106**. 1097. 1897.

zeigen. Am deutlichsten tritt diese Erscheinung bei den beiden Gruppen des Neodymnitrats auf, welche im Spektrum 2 von 502 bis 533 und 568—590 $\mu\mu$ reichen.

Am übersichtlichsten stellt sich das Verhalten dieser beiden Neodymgruppen an dem reinen Neodymglase *L* 1035 dar. Während der Doppelstreifen mit den beiden Schwerpunkten bei 509 und 512 $\mu\mu$ (bei den auf den Tafeln wiedergegebenen beiden extremen Schichtdicken ist derselbe leider nur schwer aufzulösen, dagegen sehr klar bei 40 mm Schichtdicke) nur eine geringe Verschiebung nach Rot hin erlitten hat, bei gleichzeitigem Unschärferwerden seiner Komponenten, so daß er auf Sp. 5 zu einem zusammenhängenden Band von 510—516 $\mu\mu$ geworden ist, hat sich die auf Sp. 2 von 517—533 $\mu\mu$ reichende Gruppe, welche aus zwei intensiveren Streifen 520,4 und 521,6 $\mu\mu$ (vgl. Sp. 15) und zwei schwachen bei 523 und 532,3 (letzterer auf Sp. 2 sichtbar) besteht[1]), bei *L* 1035 (Sp. 5) weit in ihre vier Komponenten auseinandergezogen, mit den Schwerpunkten bei 524,5, 529, 534,5 und 539 $\mu\mu$. Dabei haben auch starke Intensitätsverschiebungen der einzelnen Komponenten stattgefunden, so daß der zweitschwächste Streifen (523) zum intensivsten (534,5) geworden ist. Im ganzen hat diese ganze Gruppe im Glas gleichzeitig sehr an Intensität verloren, so daß sie bei 10 mm Äquivalentdicke (Sp. 17) gerade noch schwach angedeutet ist, im Gegensatz zu Sp. 15 der gleichstarken Lösung.

In gleicher Weise hat sich die intensive Gruppe im Gelb (568—590 $\mu\mu$ in Sp. 2) in ihre 6 Komponenten aufgelöst. Nach Forsling[2]) haben dieselben in wäßriger Nitratlösung ihre Schwerpunkte bei 571,6, 573,3, 575,4, 578,5, 580,8 und 583,4 $\mu\mu$, während die Spektrogramme 4 und 16 des Neodymglases *L* 1035 angenähert die Schwerpunkte 571, 576, 585, 593, 600 und 611 $\mu\mu$ ergeben. Auch hier haben wieder sehr starke Umkehrungen der Intensitäten stattgefunden. Im ganzen genommen ist bei dieser Streifengruppe die Intensität der Absorption im Glas gegenüber der der wäßrigen Lösung gewachsen.

Bei den Praseodymbanden sind solche Auflösungen nicht mit Sicherheit festzustellen. Ihre Beobachtung ist zudem dadurch sehr

---

[1]) Die genaueren Werte der Wellenlängen sind (abgesehen von 523 $\mu\mu$) der Arbeit von S. Forsling, Bih. K. Svensk. Vet.-Ak. Handl. **18**, Abt. 1, Nr. 4; 1892 und ibid. Nr. 10; 1893 entnommen.

[2]) S. Forsling, l. c.



erschwert, daß sie im Gegensatz zum Neodym im Glas sehr stark an Intensität verlieren. Bei dem einfachen Bau der Praseodymstreifen ist jedoch eine Auflösung auch nicht wahrscheinlich.

Ebenso ist auch an der Samariumbande 401 $\mu\mu$, welche allerdings nur auf den Negativen genügend deutlich zu beobachten ist, keine prinzipielle Veränderung zu erkennen.

Sehr auffallend ist nun der Einfluß der Zusammensetzung des Grundglases auf die Schärfe der Absorptionsbanden. Am schärfsten sind dieselben bei V 82 und L 1035, nächstdem bei V 79, dann folgen V 80 und V 60, während bei den übrigen vier Gläsern die Streifen schon so unscharf sind, daß sie zum Teil ineinanderfließen. Jedoch verhalten sich auch hierin wieder nicht alle Neodymbanden gleich, indem die feine Linie 427,3 $\mu\mu$ der wäßrigen Lösung (Sp. 2 und 15) bei all den verschiedenen Glaszusammensetzungen eine bemerkenswert gleichmäßige Schärfe beibehält.

Stellt man die Schärfe der Absorptionsbanden der Zusammensetzung des entsprechenden Glases gegenüber, so erkennt man vor allem, daß die Einführung von Borsäure der Schärfe nachteilig ist. Dies zeigt sich deutlich bei der Vergleichung von V 79 und V 80, sowie von V 82 und V 84. Dementsprechend geben die borsäurereichsten Gläser V 83 und V 100 die verwaschensten Streifen. Bemerkenswert ist noch bei letzterem, ca. 30% B_2O_3 enthaltenden Glas, daß sich bei ihm das Aussehen des Neodym- wie des Praseodymspektrums, abgesehen von der Schärfe, in seinem Charakter und der Lage der Banden stark der wäßrigen Lösung nähert.

Die Unschärfe bei dem etwas borsäurehaltigen Kalkglas V 60 kann jedoch durch die Borsäure allein nicht hervorgerufen sein. Offenbar wirkt hier noch der höhere Kalkgehalt ungünstig ein, wie die Vergleichung von V 60, V 79 u. V 80 lehrt.

Bei V 83 u. V 100 kommt jedoch noch hinzu, daß dieselben als Alkali Natron enthalten. Frühere Versuche an kleinen Schmelzen von ca. 100 g Gewicht haben nämlich gezeigt, daß Natron die Entstehung unscharfer Absorptionsbanden offenbar begünstigt.

Die schärfsten Banden von allen geben die reinen Blei-Kaligläser V 82 u. L 1035. Jedoch ist dem zulässigen Bleigehalt nach oben eine Grenze gesetzt, wie das sehr schwere Bleiglas V 87 zeigt, dessen Banden schon den Charakter der stark borsäure- und natronhaltigen Gläser angenommen haben.

Außer durch einige kleinere Schmelzen, die als Vorversuche dienten, werden diese Resultate auch durch die Untersuchung zweier

Didymgläser fremder Herkunft bestätigt, nämlich des Mantoisschen Glases M 3130 und des Schottschen F 3728. Leider waren die Schichtdicken nicht denen der Schmelzen der Sendlinger Optischen Glaswerke äquivalent, jedoch geben die Spektra 27 und 28 genügenden Aufschluß über den Charakter der Absorption. Beide Gläser besitzen nicht die Schärfe der Absorptionsstreifen wie z. B. V 82 oder V 79. Die Analyse ergab, daß das Mantoissche M 3130 zwar ein Bleiglas ist, aber 1 % B_2O_3 und neben Kali noch 3,3 % Na_2O enthält. Das Schottsche Didymglas F 3728 ist ein reines Natronglas und enthält zudem noch eine ungewöhnlich große Menge Borsäure. Dementsprechend ist das Absorptionsspektrum von M 3130 unschärfer als das von V 82, während F 3728 in seinem Charakter bereits V 83 nahekommt.

Was schließlich die Verschiebungen der Absorptionsbanden in den Gläsern gegenüber den Nitratlösungen betrifft, so ist hierin keine bestimmte Regel zu erkennen. Außer den bei Besprechung der Auflösung der beiden starken Neodymbanden bereits mitgeteilten Verschiebungen zeigt die Neodymbande 427 $\mu\mu$ bei den Gläsern L 1035, V 60, V 79, V 80 und V 82 eine Verschiebung nach Rot um etwa 4,0 $\mu\mu$, bei V 83, V 84 und V 87 eine etwas geringere von rund 3,5 $\mu\mu$ und bei dem im Charakter des Absorptionsspektrums der Nitratlösung sich nähernden V 100 nur eine solche von etwa 1,5 $\mu\mu$. Analog zeigt die Neodymbande 469 $\mu\mu$ Verschiebungen nach Rot um etwa 5 bzw. 4 bzw. 2 $\mu\mu$, und die Bande 680 $\mu\mu$ bei allen Gläsern Verschiebungen nach Rot um etwa 5 $\mu\mu$, mit Ausnahme von V 100, bei welchem die Verschiebung kaum merklich ist. Die Neodymdoppelbande 509—512, welche in den Gläsern zu einer einzigen zusammenfließt, zeigt dagegen durchweg nur äußerst geringe, wegen der Unschärfe zahlenmäßig nicht sicher festzustellende Verschiebungen, wobei dieselbe bei V 100 wieder am geringsten ist.

Hiernach könnte es zunächst scheinen, als wenn beim Neodym eine gewisse Befolgung der Kundtschen Regel stattfände; da jedoch ein Zusammenhang weder mit dem Brechungsindex noch der Dispersion der Gläser zu erkennen ist, muß man annehmen, daß der größte Teil der Verschiebung der Absorptionsbanden ebenso wie die verschieden starken Verbreiterungen dadurch hervorgerufen sind, daß das Neodymoxyd in den Gläsern nunmehr an SiO_2 oder B_2O_3 gebunden ist. Unter Umständen käme, obgleich dies wenig wahrscheinlich ist, auch As_2O_5 oder das im Glase bisweilen die Rolle einer Säure einnehmende Al_2O_3 für die Bindung in Betracht.

Ob nun die beim Eintritt von B_2O_3 in ein Didymglas beobachteten Verbreiterungen und Änderungen der Verschiebung darauf zurückzuführen sind, daß die Borsäure sich unmittelbar mit den Oxyden der seltenen Erden unter Austreibung der Kieselsäure verbindet, wie dies z. B. gegenüber den Alkalioxyden der Fall ist, oder ob die Borsäure die Veränderungen nur indirekt hervorbringt, dadurch, daß sie die Alkalien an sich reißt, und dadurch tiefgreifende Änderungen in der gegenseitigen Bindung der übrigen Komponenten hervorruft, läßt sich bei unseren heutigen geringen Kenntnissen von der inneren Konstitution der Gläser nicht angeben. Vielleicht darf man aber umgekehrt hoffen, daß gerade solche leicht sichtbaren Veränderungen von Absorptionsbanden stark färbender Substanzen, von denen die an den seltenen Erden ja nur ein Beispiel bieten, in der Chemie des Glases zur Erforschung der stattfindenden Reaktionen die analoge Rolle spielen werden, wie die Farbindikatoren in Flüssigkeiten.

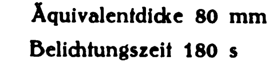
Die Vergleichung der Praseodymbanden ist dadurch sehr erschwert, daß sie in den Gläsern äußerst geschwächt erscheinen. Die Bande 444 $\mu\mu$ verschiebt sich nur um etwa 1—2 $\mu\mu$ nach Rot, 469 $\mu\mu$ ist wegen der benachbarten Banden von Neodym und Samarium in den Gläsern nicht genügend sicher zu identifizieren, und die schmale Bande 481 $\mu\mu$ erleidet in den Gläsern V 60, V 79, V 80 und V 82 eine Verschiebung um ca. 3 $\mu\mu$ nach Blau, falls es sich hier nicht etwa um eine neu auftretende Bande handelt; in den Gläsern V 83, V 84, V 87 und V 100 hat sie dagegen ihre Lage annähernd beibehalten. Um das Verhalten des Praseodymspektrums einwandfrei zu klären, müßten jedoch noch reine Praseodymgläser ohne andere färbende Erden untersucht werden.

Von Samariumbanden zeigt sich nur die bei 401 $\mu\mu$ in genügender Deutlichkeit. Mit Ausnahme von V 100 scheint sie durchweg um etwa 1 $\mu\mu$ nach Rot verschoben zu sein.

Zehlendorf, Sendlinger Optische Glaswerke.

Eingegangen am 23. März 1922.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



1 Didym-nitrat

2 Neodym-nitrat

3 Praseodym-nitrat

4 Samarium-nitrat

5 L 1035

6 V 60

7 V 79

8 V 80

9 V 82

10 V 83

11 V 84

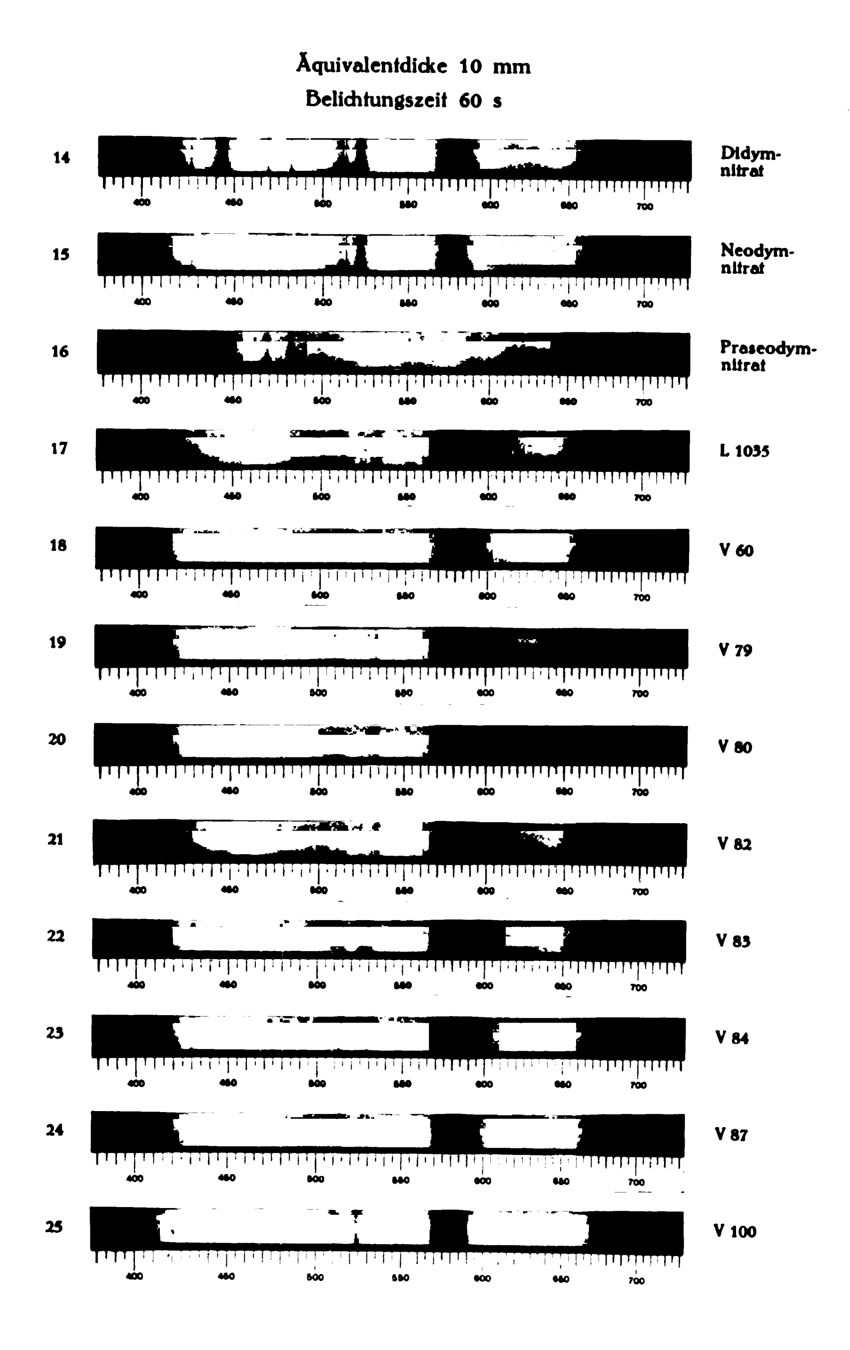
12 V 87

13 V 100

(Scale under each spectrum: 400 450 500 550 600 650 700)

Zu: F. Weidert, D. Absorptionsspektrum v. Didymgläsern

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Zu: F. Weidert, D. Absorptionsspektrum v. Didymgläsern

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Zu: F. Weidert, D. Absorptionsspektrum v. Didymgläsern

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Metzger & Wittig, Leipzig

